FISICOQUÍMICA D
MODULO DE
FUERZAS INTERMOLECULARES



Departamento de Química

Pablo C. Schulz

2000-2016

BIBLIOGRAFIA

Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Force*s, Academic Press, London (1985)
Díaz Peña, M, *Fuerzas Intermoleculares*, Monografía nº 19, OEA, Washington DC, (1979)

PRÓLOGO

El presente apunte es una profundización de los conceptos adquiridos en los dos cursos de Fisicoquímica (FQ) previos (FQ A y FQ B), mientras que el curso de FQ C (Cuántica) es independiente del contenido de FQ D, del cual este tema era el primer módulo. Los cuatro cursos forman parte del currículo de la carrera de Licenciatura en Química de la Universidad Nacional del Sur. La intención del autor es que este apunte esté disponible libremente con la sola referencia a su origen, a fin de facilitar la enseñanza.



EL AUTOR



El autor del apunte es Pablo Carlos Schulz, Licenciado en Química, Licenciado en Biooquímica y Doctor en Química. Nativo de Bahía Blanca, cursó todos sus estudios en esta ciudad (secundarios en el Colegio Nacional y universitarios en la Universidad Nacional del Sur (UNS). Desarrolló toda su carrera docente y científica en la UNS, desde ayúdate de Docencia hasta Profesor Titular en el Área IV Fisicoquímica del Departamento de Química, al jubilarse en 2013 siguió dictando cursos de grado y posgrado y realizando investigaciones en calidad de Profesor Extraordinario Consulto, hasta dejar de hacerlo en 2022 por la conjunción de la pandemia de COVID y una reducción de su capacidad visual, tras 53 años de actividad científica y académica. Su investigación se desarrolló en la Química de Superficies y Coloides, principalmente en sistemas con sustancias tensioactivas (surfactantes). Es autor de 162 artículos científicos, 11 publicaciones en actas de congresos, 10 publicaciones de divulgación, 5 libros, y 5 capítulos de libros. Dirigió 11 tesis doctorales y dos de maestría. Ha sido profesor invitado en las universidades de Guadalajara (México), del País Vasco (España), de Tecnología de Compuiègne (Francia), Complutense de Madrid (España) entre otras nacionales y extranjeras.

FISICOQUIMICA D
FUERZAS INTERMOLECULARES
INDICE

1.-Introducción. Sistemas coloidales y tipos de fuerzas. Propiedades superficiales en sistemas coloidales dispersos. Aspectos termodinámicos de las fuerzas intermoleculares. Energía cohesiva en líquidos y sólidos. Energía cohesiva en un gas. Interacciones gravitacionales. La distribución de Boltzmann. k_BT como "medida" de la fuerza de interacción. Regla de Trouton. Clasificación de fuerzas.

2.- Fuerzas intermoleculares. Fuerzas intermoleculares fuertes. Interacciones covalente y culómbica. Fuerzas de enlace covalente o químico. Interacciones entre cargas (interacciones culómbicas). La energía de Born de un ión. Solubilidad de iones en diferentes solventes. Interacciones involucrando moléculas polares. Autoenergía (o energía propia) de dipolo. Interacciones ion – dipolo. Iones hidratados. Interacciones dipolo-dipolo. Dipolos giratorios. Interacciones que involucran la polarizacion de las moleculas. Polarización de moléculas y átomos. Moléculas polares. Interacciones entre iones y moléculas sin carga eléctrica. w(r) para interacción ion- dipolo inducido. Interacciones dipolo - dipolo inducido. Unificación de interacciones de polarización. Efectos del solvente y "polarizabilidades en exceso". Fuerzas de van der Waals. Fuerzas de London. Fuerzas de van der Waals entre moléculas polares. Teoría general de Fuerzas de van der Waals entre moléculas. Ecuación de McLachlan. Efecto del medio.

3.- Fuerzas entre partículas y superficies. Contraste entre fuerzas intermoleculares, interpartículas e intersuperficies. Efectos de corto y largo alcance de una fuerza. Algunos conceptos unificadores en fuerzas intermoleculares e interpartículas. Fuerzas de corto y largo alcance. Interacciones gravitacionales. Interacciones intermoleculares. Interacciones entre partículas. Potenciales de interacción entre cuerpos macroscópicos. Interacción molécula – superficie. Interacción esfera – superficie. Interacción esfera – esfera. Interacciones superficie – superficie. Resumen de fuerzas entre partículas. Interacciones entre cuerpos grandes comparados con las que hay entre moléculas. Efecto de la geometría sobre las fuerzas. La aproximación de Derjaguin. Mediciones experimentales de fuerzas intermoleculares y superficiales

4.-.Fuerzas de van der Waals entre superficies. La constante de Hamaker. La teoría de Lifshitz de fuerzas de van der Waals. Cálculo de la constante de Hamaker con la teoría de Lifshtiz. Aplicaciones de la teoría del Lifshitz a interacciones en un medio. Efectos de retardación. Relaciones de combinación.

5.-Fuerzas electrostáticas entre superficies en liquidos. Ecuación de Poisson – Boltzmann. Distribución iónica. Perfil de concentración de los contraiones. La presión entre dos superficies cargadas en agua. Limitaciones de la ecuación de Poisson – Boltzmann. Superficies cargadas en soluciones de electrólitos. Distribución de potenciales en una interfase plana aislada cuando hay electrolito adicionado. Teoría de Gouy- Chapman. La ecuación de Grahame. Implicaciones de la ecuación de Grahame. Efecto de sales divalentes. Interacciones electrostáticas entre superficies cargadas en presencia de electrolitos. Interacciones electrostáticas entre esferas cargadas en una solución electrolítica. Regulación de carga.

6.- Estabilidad coloidal: teoria DLVO. Aspectos cualitativos. La concentración critica de coagulación: regla de Schulze – Hardy. Predicción de la dependencia de la CFC con z de la teoría DLVO. Adsorción en la capa de Stern.

7.-Fuerzas no DLVO. Fuerzas de solvatación y de hidratación. Ordenamiento molecular en superficies interfases y películas delgadas. La fuerza oscilatoria de solvatación. Desviaciones de este comportamiento. Aspectos importantes de las fuerzas de solvatación. Fuerzas de solvatación en sistemas acuosos: "hidratación" repulsiva. Fuerzas de solvatación en sistemas acuosos: fuerzas "hidrofóbicas" atractivas. Fuerzas estéricas debido a polímeros en las superficies.

8-Problemas.

Nota: en la notación matemática empleada, se usa la coma decimal (0,2) y el punto para miles, millones, etc (1.000).

1
INTRODUCCIÓN

Este curso está destinado a entender a las fuerzas intermoleculares que existen en todas las formas de agregación de la materia. Las fuerzas intermoleculares están involucradas en los gases, líquidos y sólidos, así como en estructuras más complejas: sistemas dispersos, cristales líquidos y membranas biológicas. Pasra profundizar estos conocimientos se recomienda las obras:

- Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Force*s, Academic Press, London (1985)
- Díaz Peña, M, *Fuerzas Intermoleculares*, Monografía nº 19, OEA, Washington DC, (1979)

Sistemas coloidales y tipos de fuerzas

En el caso de los sistemas dispersos, son importantes los coloidales. Se dice que una dispersión es coloidal cuando las partículas dispersas son "pequeñas". Pueden ser sistemas liofílicos, los cuales se forman espontáneamente, (por ejemplo, micelas de sustancias tensioactivas) o liofóbicos, cuya formación requiere energía, como las emulsiones.

Ejemplo de dispersiones de fase 1 en fase 2 son:

Tabla I
Tipos de dispersiones

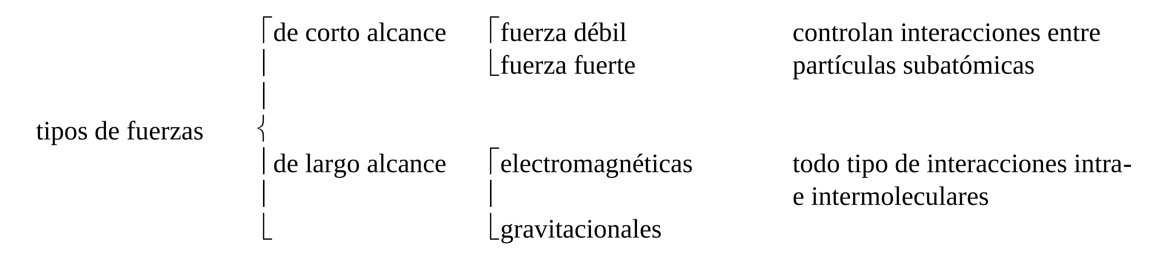
Fase 1 (dispersa) / Fase 2 (continua)	gas	líquido	sólido
Gas	-	espumas	espuma sólida
Líquido	aerosol líquido, niebla	emulsión	gel
Sólido	aerosol sólido, humo	suspensiones látex	sólidas, aleaciones

Una pregunta que surge es ¿qué tan pequeño es "pequeño"?. Es cuando los movimientos térmicos son importantes. Cuando puede encontrarse movimiento Browniano (del botánico Robert Brown, 1828). La energía browniana se toma en forma algo simplista como k_BT (k_B = constante de Boltzmann, T = temperatura absoluta), igual a la energía necesaria para desplazar a una partícula una distancia igual a su diámetro d, en un flujo reptante, no viscoso (número de Reynolds $Re = \rho vd/\eta \rightarrow 0$, siendo ρ la densidad del medio, v la velocidad de la partícula y η la viscosidad del medio)

$$\text{A 300 K, } k_BT = (1{,}38\text{x}10^{-16}\text{ erg/K})(300\text{ K}) \approx 4\text{x}10^{-14}\text{ erg} = \int F.dx = mgd = \rho g d^4 =$$

$$= (1\text{ g/cm3})(980\text{ cm/s2})d^4 \quad (m \approx \rho d^3) \quad (1)$$

es decir, d < 10^{-4} cm ≈ 1 μm. En la práctica, una partícula coloidal tiene un diámetro d entre 5 y 10^5 Å (0,5 a 10^4 nm o 0,0005 a 10 μm). En los sistemas coloidales es donde se pueden estudiar muchas fuerzas intermoleculares. Los tipos de fuerzas (figura 1) se dividen en:



Una de las motivaciones para estudiar las fuerzas intermoleculares es la posibilidad de modularlas, es decir, regular su intensidad y a veces invertir sus efectos. Las fuerzas fuertes atractivas permiten destruir sistemas coloidales, mientras que las repulsivas producen dispersiones estables.

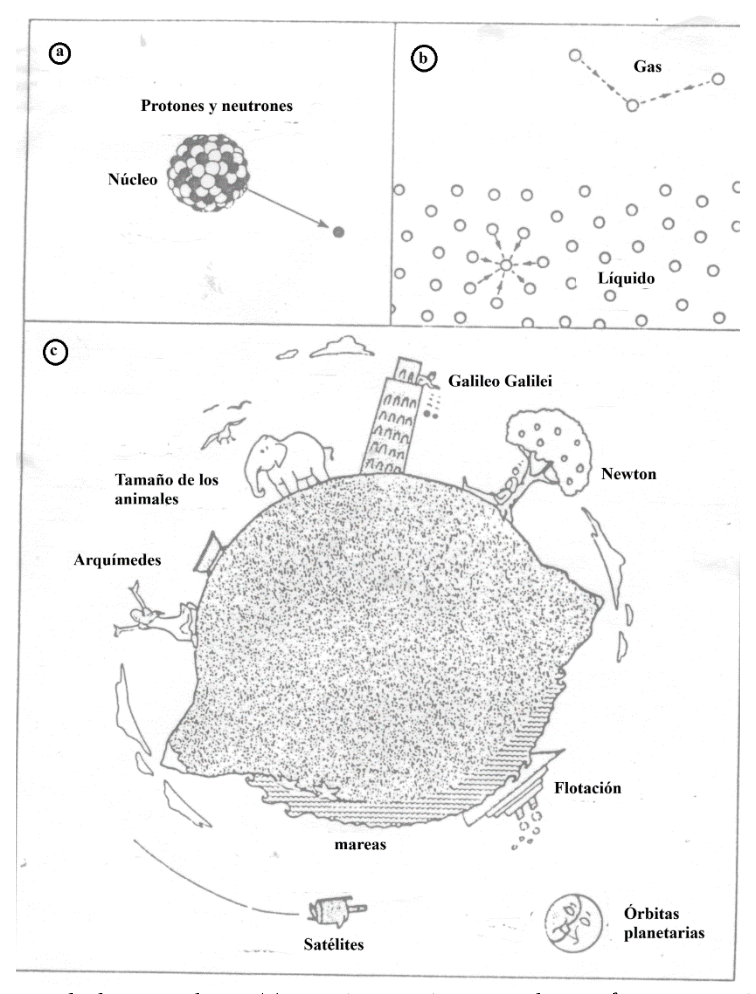


Figura 1: Las fuerzas de la naturaleza. (a) Las interacciones nucleares fuertes mantienen juntos a los protones y neutrones en los núcleos atómicos. Las interacciones débiles están involucradas en la emisión de electrones (radiación β). (b) Las fuerzas electrostáticas (intermoleculares) determinan las fuerzas cohesivas que mantienen a los átomos y moléculas juntas en sólidos y líquidos. (c) Las fuerzas gravitacionales afectan las mareas, los cuerpos que caen y los satélites, Las fuerzas gravitacional e intermolecular actuando juntas determinal el tamaño máximo posible de montañas, árboles y animales.

Por ejemplo, en sistemas coloidales, tenemos una competencia entre atracción y repulsión, como en partículas cargadas como las de la figura 1.2:

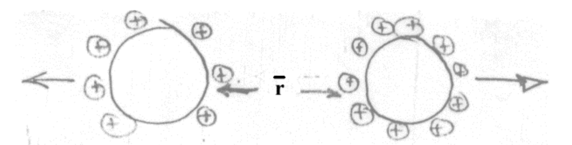


Figura 2: Repulsión versus atracción

La repulsión es proporcional a $e^{-\kappa r}$, donde κ es la inversa de la longitud de Debye δ y es proporcional a $\sqrt{I}$, siendo I la fuerza iónica. Las fuerzas de atracción son de van der Waals (de Keesom, Debye y London), proporcionales a r^{-6}. Todas estas fuerzas se ven más adelante.

En forma cuantitativa, el problema de estabilidad coloidal se puede examinar mediante el potencial de interacción w(r) (ergios o Joules) donde r es la distancia entre partículas. La teoría DLVO (Deriaguin, Landau, Verwey y Overbeek) establece este potencial en función de la atracción de van der Waals y la repulsión electrostática, que a su vez son función de la distancia entre las partículas coloidales r (Figura 1.3):

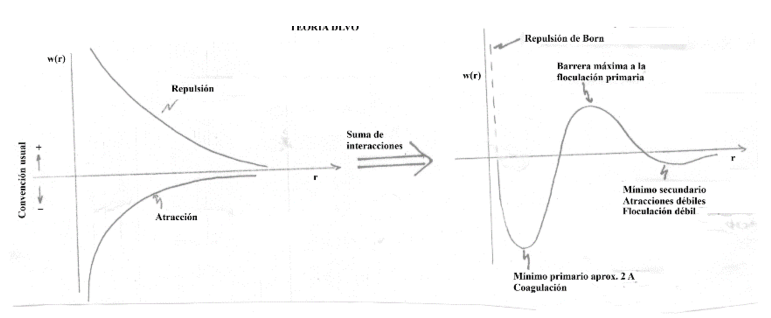


Figura 3: Esquema de la teoría DLVO

También hay una estabilización estérica por adsorción de polímeros sobre las partículas, usualmente copolímeros en bloque con partes hidrofóbicas y partes hidrofílicas (Figura 1.4):

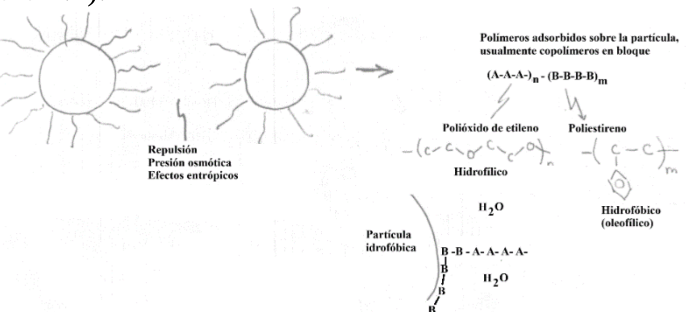


Figura 4: Polímeros adsorbidos sobre partículas, usualmente, copolímeros dibloque.

Propiedades superficiales en sistemas coloidales dispersos

En partículas pequeñas es de suma importancia el área específica (área por unidad de volumen o de masa), debido a que es muy elevada. Por ejemplo, para una esfera:

A_e = área/volumen = $4\pi R^2/(4\pi R^3/3) = 3/R$, es decir, cuanto menor es el radio R, mayor es A_e. Por ejemplo, considérese una partícula esférica de R = 1 cm. Si se subdivide en esferas de radio la mitad del anterior, y se repite el proceso, se tendrá lo siguiente:

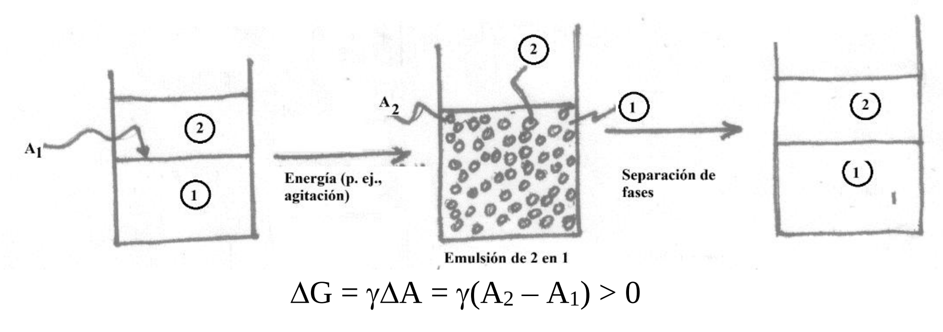
Tabla II
Evolución del área específica con el tamaño de partícula.

	Radio cm	nº de esferas	vol. por esfera cm^3	Area por esf. cm^2	A_e cm^{-1}
original	1	1	4,19	$1,26x10^{1}$	$1,26x10^{1}$
	0,5	8	$5,24x10^{-1}$	3,14	$2,51x10^{1}$
	0,25	64	$6,55x10^{-2}$	$7,86x10^{-1}$	$5,03x10^{1}$
	0,125	512	$8,18x10^{-3}$	$1,96x10^{-1}$	$1,01x10^{2}$
.....					
1 µm	10-4	10^{12}	$4,2x10^{-12}$	$1,26x10^{-7}$	$1,26x10^{5}$
	10-5	10^{15}	$4,2x10^{-15}$	$1,26x10^{-9}$	$1,26x10^{6}$
	10-6	10^{18}	$4,2x10^{-18}$	$1,26x10^{-11}$	$1,26x10^{7}$
10 Å = 1 nm	10-7	10^{21}	$4,2x10^{-21}$	$1,26x10^{-13}$	$1,26x10^{8}$

Entonces, para pequeñas partículas, gotas o burbujas, la energía superficial es una parte importante de la energía total del sistema, es decir:

$$dG = vdP - SdT + \gamma dA \qquad (2)$$

donde γ es la tensión superficial (también notada como σ). G es la energía libre de Gibbs o entalpía libre, v el volumen, S la entropía y A elárea interfasial. Si P (presión) y T (temperatura absoluta) son constantes, $dG = \gamma dA$. De ahí que cambios en área interfasial cambien la energía libre de Gibbs del sistema. Los procesos espontáneos reducen G, entonces, si todo lo demás se mantiene constante, γ actúa para minimizar el área superficial, lo que llevaría a una esfera única lo más grande posible, y eventualmente a la separación de fases (ruptura de la emulsión) (Figura 1.5):



$$\Delta G = \gamma \Delta A = \gamma(A_2 - A_1) > 0$$

Figura 5: El proceso de ruptura de emulsiones.

Aspectos termodinámicos de las fuerzas intermoleculares

Energías de interacción de moléculas en espacio libre y en un medio

El objetivo es introducir algunas relaciones termodinámicas para ilustrar cómo, cuando se combinan con fuerzas intermoleculares, determinan las propiedades de un sistema de moléculas. En el nivel molecular más básico w(r) es el potencial de interacción entre dos moléculas: w(r) es el ***potencial de un par*** (de moléculas o partículas), y si hay un medio entre las partículas, es el ***potencial de fuerza media***.

$F = - dw(r)/dr$ es la fuerza de interacción entre dos moléculas. El trabajo que efectúa F es:

$w(r) = - \int F dr$, y es la energía libre de Helmholtz (a volumen constante) o energía disponible.

Al considerar fuerzas entre moléculas en un medio, hay que tomar en cuenta el “efecto del solvente o del medio”. En primer lugar, hay que hacer un hueco en el solvente donde se valojará la molécula “huésped”. (Figura 1.6)

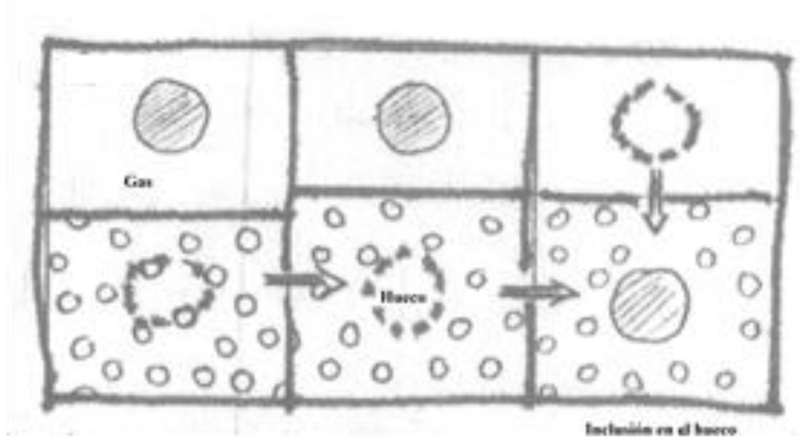


Figura 6: creación de un hueco (cavitación) para alojar una molécula proveniente del estado gaseoso.

En el espacio libre normalmente las partículas se atraen:

en el vacío: (1)→ ←(1) o (1)→ ←(2)

pero en un medio puede suceder una repulsión:

en un medio material (3):

←(1) (3) (2) →

(1)→ (3) ←(2)

Las interacciones que aparecen son de tipo soluto - soluto, soluto - solvente, solvente – solvente y la energía de modificación del ordenamiento local de la estructura del solvente: solvatación (unión de moléculas del solvente a las partículas de soluto) y cavitación (energía necesaria para formar una cavidad en el solvente para alojar al soluto).

Mas adelante veremos varias formas de w(r) para diferentes tipos de interacciones y los efectos del solvente sobre las mismas.

Cuando una molécula individual está en un medio (gas o líquido) tiene lo que se denomina "***energía cohesiva***" o "***energía propia***" (μ^i) asociada con ella, dada por la suma de todas las interacciones con las moléculas que la rodean.

Por ejemplo, para una molécula aislada en un gas, y tomando $w(r) = Cr^{-n}$, donde C es una constante:

$$\mu^i_{gas} = \int_\sigma^\infty w(r)\rho 4\pi r^2 dr = -\frac{4\pi C\rho\sigma^{3-n}}{n-3} \qquad (3)$$

siendo σ el diámetro molecular y ρ la densidad molecular (moléculas por unidad de volumen). Si tomamos n = 6 como es en las interacciones de van der Waals:

$$\mu^i_{gas} = -\frac{4\pi C\rho\sigma^{-3}}{3} = -\frac{4\pi\rho}{3} w(\sigma) \qquad (4)$$

donde $w(\sigma)$ es el potencial a la distancia σ.

En muchos casos se requiere el valor de μ^i de una molécula aislada en un medio en lugar de su potencial de par, w(r) con otra molécula individual.

Energía cohesiva en líquidos y sólidos

Cuando una molécula de gas es introducida desde la fase vapor en una fase condensada, μ^i también debe incluir la energía de "cavidad": antes de meter la molécula hay que hacer una cavidad en el medio donde quepa (Figura 7):

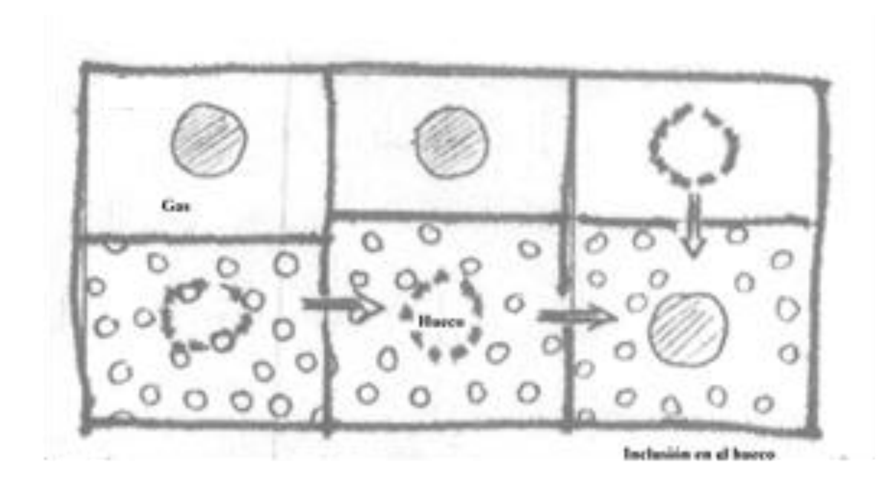


Figura 7: Formación de un hueco o agujero por el solvente antes de la inserción del soluto.

En un líquido o sólido, cada molécula puede tener hasta 12 moléculas en contacto con ella (en un empaquetamiento cerrado), lo que se conoce como ***número de coordinación***. Si una molécula es introducida en su propio medio líquido, entonces 12 moléculas del líquido deben ser separadas entre si para formar una cavidad. El costo energético de esto es $6w(\sigma)$ puesto que se tienen que romper 6 enlaces que mantienen a las 12 moléculas juntas ($w(\sigma)$ es la energía de un par de moléculas en contacto a $r = \sigma$) Si se introduce a la molécula "huésped" o soluto, se forman 12 nuevos enlaces, lo que insume el desprendimiento de 12 $w(\sigma)$. El cambio neto de energía es

$\mu^i \approx 6w(\sigma)$ (5)

Entonces, la energía molar cohesiva de un simple líquido (o sólido) puede esperarse que sea

$U \approx -N_A\mu^i \approx -6N_Aw(\sigma)$ (6)

donde N_A es el número de Avogadro. Por otro lado, en un líquido o sólido puro la densidad en número de moléculas por unidad de volumen, ρ, debe ser igual a

$\rho = 1/(\text{volumen molecular}) = 1/[4\pi(\sigma/2)^3/3]$ donde $\sigma/2$ es el radio de la molécula. Entonces:

$$\mu^i = -\frac{1}{2}\int_\sigma^\infty w(r)\rho 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi C}{2\,\frac{4\pi}{3}\,\frac{\sigma^3}{8}}\int_\sigma^\infty r^{-n+2}dr = \frac{12C\sigma^{-n+3}}{\sigma^3\, n-3} = \frac{12C\sigma^{-n}}{n-3} = \frac{12\, w(\sigma)}{n-3}. \qquad (7)$$

Para interacciones de van der Waals n = 6 ($w(r) = C/r^6$), de donde $U = -N_A\mu^i = -4N_Aw(\sigma)$. Entonces, debe esperarse que la energía cohesiva de una molécula es un líquido o sólido puro será de 4 a 6 $w(\sigma)$.

Energía cohesiva en un gas

Para una molécula en fase gaseosa, la fuerza de interacción típica entre dos moléculas tiene la forma:

$$F(r) = -\frac{d\,w(r)}{dr} = -nCm_1m_2r^{-(n+1)} \qquad (w(r) = C/r^n) \qquad (8)$$

donde m_1 y m_2 son las masas moleculares, r la distancia de separación, C_1 una constante y n otra constante con valores entre 4 y 5.

Interacciones gravitacionales

Por otro lado, en las interacciones gravitacionales entre moléculas de un gas, n = 1 en (8) y

$w(r) = -Gm_1m_2/r$, con $G = 6{,}67\text{x}10^{-11}\ Nm^{-1}kg^{-2}$ (constante gravitacional) (9)

¿Cómo se puede establecer que el valor de n debe ser mayor de 3 para que las fuerzas intermoleculares no se extiendan a grandes distancias? Supóngase que el potencial atractivo entre 2 moléculas tiene la forma $w(r) = -Cr^{-n}$, donde n es entero. Sea ρ la densidad en número (moléculas por unidad de volumen) en una región del espacio. El número de moléculas en una región del espacio entre r y r + dr es (Figura 8):

$$dn = 4\pi\rho r^2dr \qquad (10)$$

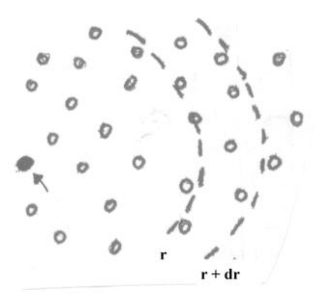


Figura 8: contenido de moléculas en la cáscara esférica de radio r y espesor dr.

Las interacciones entre la molécula ● y las O en la región de espesor dr es igual a w(r) por el número de moléculas entre r y r + dr:

$$dW = w(r)\, 4\pi\rho r^2 dr \qquad (11)$$

por lo que la energía total W es:

$$W = \int_{\sigma\text{(diámetro molecular de }\bullet)}^{L\text{(tamaño del sistema)}} w(r)\, 4\pi\rho r^2 dr \qquad (12)$$

∴, suponiendo que ρ es constante:

$$W = -C4\pi\rho \int_{\sigma}^{L} (r^2/r^n)dr = \left[\frac{1}{3-n}\right][L^{3-n} - \sigma^{3-n}],$$ por lo que n debe ser distinto de 3 para que W no sea infinito (13)

En consecuencia,

$$W = 4\pi C(\sigma^{n-3})[1 - (\sigma/L)^{n-3}] \qquad (14)$$

Las fuerzas moleculares son finitas y constantes, si L → ∞, σ/L → 0, pero esto no se cumple si n-3 < 0, en consecuencia, n > 3.

En realidad, ecuaciones potenciales más realísticas contienen, además, un término repulsivo. Algunos usualmente empleados son:

Potencial de Mie: $w(r) = -Ar^{-n} + Br^{-m}$ (15)

Potencial de Lennard- Jones: $w(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{-12} - (\sigma/r)^{-6}]$ (16)

donde σ y ε son parámetros moleculares, y A, B m y n son constantes. Se obtienen gráficas de potencial vs. distancia de la forma:

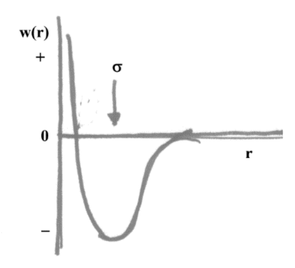


Figura 9: Curva de energía potencial n función de la distancia.

El potencial de esferas duras es:

$w(r) = - Cr^{-n}$ si $r > \sigma$, $n > 3$ (17)

$w(r) = \infty$ para $r < \sigma$ (18)

[Problema 1.1]

La distribución de Boltzmann

Si la energía de interacción molecular μ^i tiene diferentes valores μ^i_1 y μ^i_2 en dos regiones del sistema (por ejemplo, entre líquido y vapor), entonces en el equilibrio las concentraciones (en fracciones molares o en fracciones en volumen) X_1 y X_2 de moléculas en las dos regiones está dada por la distribución de Boltzmann

$$\mu^i_1 + k_BT \ln X_1 = \mu^i_2 + k_BT \ln X_2 \rightarrow X_1 = X_2 \exp\left[\frac{- \mu^i_1 - \mu^i_2}{k_BT}\right] = X_2 e^{-\Delta\mu/k_BT} \qquad (19)$$

Si hay varias regiones diferentes, entonces:

$$\mu^i_1 + k_BT \ln X_1 = \mu = \text{constante (para los estados 1, 2, 3, ...)} \qquad (20)$$

La ecuación 14 establece una condición de equilibrio químico a temperatura constante. El término $k_B \ln X_n$ se conoce como la “la entropía de gas ideal”, “entropía de solución ideal” o “entropía de mezcla”.

[Problema 1.2]

k_BT como “medida” de la fuerza de interacción. Regla de Trouton

La importancia de la energía térmica k_BT tiene que ver con la distribución de moléculas entre los diferentes niveles de energía de un sistema. Además, la magnitud k_BT puede usarse como un indicador de las fuerzas de interacción. El valor de k_BT a 300 K es del orden de $4{,}1 \times 10^{-21}$ J. Compárese con las fuerzas electrostáticas que se discutirán más adelante: para separar en el vacío un ion Na^+ y uno Cl^- en 10 nm, $w(r) = -2{,}3 \times 10^{-20}$ J $\approx 6k_BT$. Para hacerlo en agua, $w(r) = -2{,}9 \times 10^{-22}$ J $\approx 0{,}07k_BT$, lo que indica que en esta situación será fácil separarlos. La energía cinética es $\approx 3k_BT/2$ en cualquier fase, pero k_BT es proporcional a la escala de fuerzas moleculares en fases condensadas.

Clasificación de fuerzas

Las fuerzas intermoleculares pueden clasificarse en:

- ***Fuerzas puramente electrostáticas***: interacciones entre cargas, dipolos permanentes, cuadripolos, etc (interacciones culómbicas)
- ***Fuerzas de polarización***: se originan de los momentos de dipolos inducidos en átomos y moléculas por campos eléctricos externos de cargas y dipolos permanentes. Todas las interacciones en un solvente o medio involucran efectos de polarización.
- ***Fuerzas de naturaleza mecano – cuántica*: **estas fuerzas dan origen a enlaces covalentes (químicos), incluyendo interacciones de transferencia de carga y a interacciones repulsivas estéricas o interacciones que balancean a las fuerzas atractivas a distancias muy cortas (repulsión de Born)

La fig. 10 muestra un resumen de estas fuerzas y las ecuaciones que las representan.

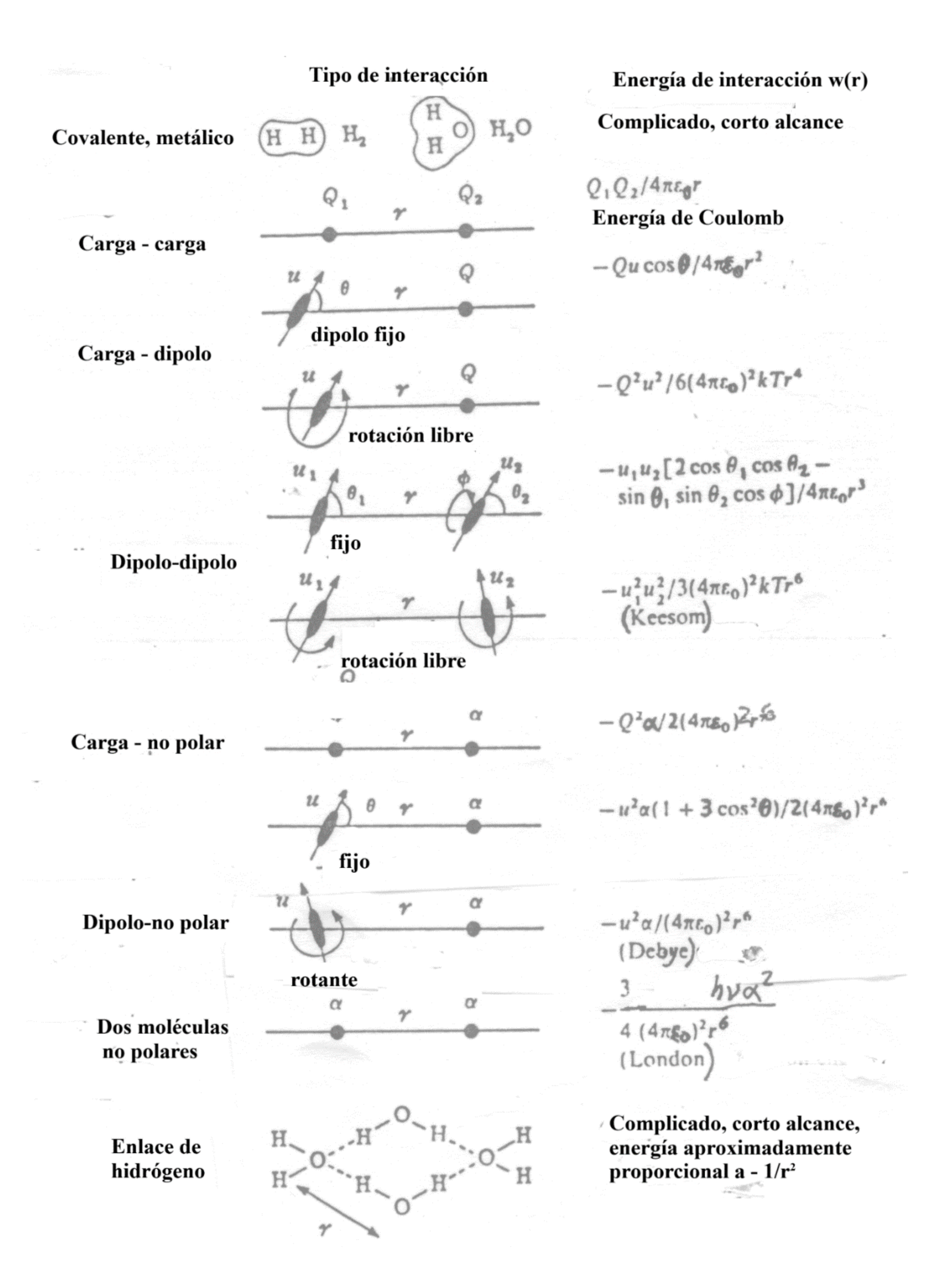


Figura 10: Tipos comunes de interacción entre átomos , iones y moléculas en el vacío; w(r) es la energía libre de interacción, Q la carga eléctrica en C, u el momento dipolar eléctrico en Cm, α es la polarizabilidad eléctrica en $C^2m^2J^{-1}$, r la distancia entre átomos o moléculas interactuando en m, k la constnate de Boltzmann ($1,381x10^{-23}$ JK^{-1}); T la temperatura absoluta en K, h la constante de Planck ($6,626x10^{-14}$ Js), ν la frecuencia de absorción electrónica para la ionización (s^{-1}), ε_0 la permitividad dieléctrica del espacio libre ($8,854x10^{-12}$ $C^2J^{-1}m^{-1}$). La fuerza es obtenida derivando la energía w(r) con respecto de la distancia r.

2
FUERZAS INTERMOLECULARES

Fuerzas intermoleculares fuertes. Interacciones covalente y culómbica

Fuerzas de enlace covalente o químico

Es la fuerza que enlaza átomos para formar moléculas. Muy relacionados con los enlaces covalentes están los enlaces metálicos. En ellos los electrones son compartidos entre dos o más átomos. Dependiendo de la posición de un átomo en la tabla periódica, éste puede participar en un cierto número de enlaces covalentes con otros átomos (valencia atómica). Otra característica de los enlaces covalentes es la direccionalidad. Son fuerzas de corto alcance, de 0,1 a 0,2 nm. La tabla III muestra la fuerza de algunos enlaces covalentes. Están en un intervalo de 100 a 300 k_BT (200 a 800 kJ/mol). Esta fuerza tiende a disminuir a medida que aumenta la longitud de los enlaces, lo que es típico en la mayoría de las interacciones intermoleculares.

Tabla III

Fuerza de enlaces covalentes*

Tipo de enlace	Fuerza kJ/mol	Tipo de enlace	Fuerza kJ/mol
C≡N (HCN)	870	Si-O	370
C=O (HCHO)	690	C-C (C_2H_6)	360
C=C (C_2H_4)	600	C-O (CH_3OH)	340
O-H (H_2O)	460	N-O (NH_3OH)	200
C-H (CH_4)	430	F-F (F_2)	150

* La fuerza de un enlace covalente depende del tipo de los otros enlaces cercanos en la molécula. Por ejemplo, la fuerza del enlace C-H puede ser tan bajo como 360 kJ/mol (en H-CHO) y tan alto como 500 kJ/mol (en HCN). Notar que 1 kJ/mol corresponde a aproximadamente 0,4k_BT por enlace a 298 K.

El interés de este curso radica en las fuerzas entre átomos discretos y moléculas no enlazadas. Estos "enlaces físicos", en contraste con los enlaces químicos, no son específicos, ni estequiométricos y no poseen direccionalidad, como, por ejemplo, las fuerzas entre moléculas cercanas de un líquido.

Los enlaces covalentes se estudian en la asignatura Fisicoquímica C (Cuántica).

Interacciones entre cargas (interacciones culómbicas)

La interacción culómbica entre dos átomos cargados (iones) es la fuerza física más poderosa., inclusive más fuerte que la mayoría de las fuerzas de enlace covalente. La energía libre para interacción culómbica entre dos cargas Q_1 y Q_2 separadas por la distancia r es:

$$w(r) = \frac{Q_1Q_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r} = \frac{z_1z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r} \qquad (21)$$

Puesto que $Q_i = ez_i$ donde z_i es la valencia del ion i, y e es la carga electrónica = 1,602x10^{-19} C; ε es la constante dieléctrica (1 en el vacío, aprox. 80 en el agua), ε_0 = 8,859x10^{-12} C^2/Jm (SI), =1 (cgs) es la permitividad del vacío. (Nota: V = J/As = J/C)

La fuerza culómbica está dada por

$$F = -E.Q = -dw(r)/dr = \frac{Q_1Q_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} = \frac{z_1z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} \qquad (22)$$

Si las valencias tienen el mismo signo, la fuerza es de repulsión (+), y si son de diferente signo, son de atracción (-).
Nota: el campo eléctrico a una distancia r de la carga Q_1 se define como

$$E = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} \quad (V/m) \qquad (23)$$

Cuando el campo actúa sobre una segunda carga Q_2 a una distancia r:

$$F = EQ_2 = \frac{Q_1Q_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} \qquad (24)$$

Para tener una idea de la magnitud de las fuerzas culómbicas, consideremos un par iónico de cloruro de sodio:

| r_{Na+} || r_{Cl-} |
$(Na^+)(Cl^-)$
$|\leftarrow r \rightarrow|$

$r = r_{Na+} + r_{Cl-} \approx 0.276$ nm

$$w(r) = -\frac{(1,602x10^{-19})^2}{4\pi(8,854x10^{-12})(0,276x10^{-9})} = -8,4x10^{-19}\ J \approx 200\ k_BT \text{ en el vacío}$$

$k_BT = 298x1,38x10^{-23} = 4,11x10^{-21}$ J

en agua: $w(r) = -1,05x10^{-20}\ J \approx 2,5\ k_BT$

Notar que la energía de interacción en el vacío es similar a la de los enlaces covalentes.

Para separar el ión cloruro del sodio en 1 nm, en el vacío $w(r) = -2,3x10^{-20}\ J \approx 6\ k_BT$, y en agua: $w(r) = -2,9x10^{-22}\ J \approx 0,07\ k_BT$.

La energía de Born de un ión.

Un ion aislado en el vacío o en un medio tiene una energía libre electrostática (= trabajo electrostático efectuado para formar el ion) asociada con él. En el vacío es la ***autoenergía***, y en un medio es la ***energía de Born*** o de ***solvatación***. El cálculo se hace imaginando el proceso de cargar un átomo (esfera de radio r) desde carga nula hasta el valor Q total. Sea q la carga en cualquier etapa de este proceso y se la incrementa en dq. Entonces el trabajo en traer dq desde el infinito hasta r = *a* (radio iónico) es:

$$dw = \frac{q\,dq}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon a} \quad \text{donde } Q_1 = q,\ Q_2 = dq \text{ y } r = a. \qquad (25)$$

Entonces, la energía de Born es:

$$\mu^i = \int dw = \int_0^Q \frac{q\,dq}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon a} = \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon a} = \frac{(ze)^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon a} \qquad (26)$$

= energía libre electrostática de un ion en un medio de constante dieléctrica ε. De 3.7 es evidente que el cambio de energía libre, $\Delta\mu^i$ al transferir un ion de un medio de baja constante dieléctrica ε_1 a otro de elevada constante dieléctrica ε_2 es favorable:

$$\Delta\mu^i = -\frac{(ze)^2}{4\pi\varepsilon_0 a}[1/\varepsilon_1 - 1/\varepsilon_2] = -\frac{28z^2}{a}[1/\varepsilon_1 - 1/\varepsilon_2]k_BT \text{ por ión a 300 K.} \quad (27)$$

$$\Delta G = N_A\Delta\mu^i = -\frac{69z^2}{a}[1/\varepsilon_1 - 1/\varepsilon_2] \text{ en kJ/mol} \qquad (28)$$

Solubilidad de iones en diferentes solventes

Muy relacionado con la idea de distribución de iones, es el concepto de solubilidad de iones en diferentes solventes

De la ecuación 21 la atracción electrostática entre iones es fuertemente reducida en un medio, por un factor ε:

$$w(r) = z_1z_2e^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r \qquad (29)$$

si consideramos que esto es aproximadamente igual a la energía para separar a los iones monovalentes (ej. sodio y cloruro), entonces el cambio de energía libre para separar dos iones monovalentes en un solvente con constante dieléctrica ε es igual a:

$$\Delta G_{solubilidad} = \Delta\mu = \int F dx = \int_{r=a_+ + a_-}^{\infty} -[e^2/(4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2)]dr = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2}\frac{1}{(a_+ + a_-)} = \mu^i_{sólido} - \mu^i_{solución} \quad (30)$$

[Problema 3]

Entonces:

$$\mu^i_{0,sólido} + k_BT \ln X^i_{sólido} = \mu^i_{0,líquido} + k_BT \ln X^i_{líquido} \qquad (31)$$

como $X^i_{sólido} = 1$, entonces $\ln X^i_{sólido} = 0$ y

$$X^i_{líquido} = \exp\left[\frac{\mu^i_{0,sólido} - \mu^i_{0,líquido}}{k_BT}\right] = \exp\left[-\frac{1}{k_BT}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\right)\left(\frac{1}{a^+ + a^-}\right)\right] \qquad (32)$$

La ecuación 31 conduce a que el logaritmo de la solubilidad (S) es proporcional a 1/T, a $1/\varepsilon$ y a $1/(a_+ + a_-)$. Esto ha sido observado experimentalmente (v. Fig. 11). Ejemplo, para NaCl en agua, $(a_+ + a_-) = 0,276$ nm, $\varepsilon = 78$ y a 298 K, se espera que $X_s \approx e^{-2,6} \approx 0,075$ mol/L. Experimentalmente, es 0,11 mol/L, 36 g/L. Notar que el elevado poder

solubilizante de iones del agua se debe a su elevado valor de ε y no a alguna propiedad especial del agua.

Tabla IV
Constantes dieléctricas estáticas ε de algunos líquidos y sólidos comunes a 25 ºC

Compuesto		ε	Compuesto	ε
Con unión de H			***Polímeros***	
metil formamida	$HCONHCH_3$	182,4	Nylon	3,7-4,2
formamida	$HCONH_2$	109,5	fluorcabonos	2,1-3,6
fluoruro de hidrógeno	HF (a 0ºC)	84	policarbonato	3,0
agua	H_2O	78,5	poliestireno	2,4
agua pesada	D_2O	77,9	PTFE	2,0
ácido fórmico	HCOOH (a 16 ºC)	58,5		
etilén glicol	$C_2H_4(OH)_2$	40.7	***Vidrios***	
metanol	CH_3OH	32,6	cuarzo fundido SiO_2	3,8
etanol	CH_3CH_2OH	24.3	vidrio de sodio	7,0
n-propanol	C_3H_7OH	20,2	vidrio borosilicato	4,5
amoníaco	NH_3	16,9		
ácido acético	CH_3COOH	6.2	***Sólidos cristalinos***	
			diamante (carbono)	5,7
Sin enlace de hidrógeno			cuarzo SiO_2	4,5
acetona	$(CH_3)_2CO$	20,7	mica	5,4-7,0
cloroformo	$CHCl_3$	4,8	cloruro de sodio NaCl	6,0
beceno	C_6H_6	2,3	alúmina Al_2O_3	8,5
tetracloruro de carbono	CCl_4	2,2		
ciclohexano	C_6H_{12}	2,0	***Micelánea***	
dodecano	$C_{12}H_{26}$	2,0	parafina líquida	2,2
hexano	C_6H_{14}	1,9	cera parafínica (sólida)	2,2
			aceite de silicona	2,8
			helio líquido (2-3 K)	1,055
			agua líquida a 0ºC	87,9
			hielo a 0ºC	91,6-106,4
			aire seco	1,00054

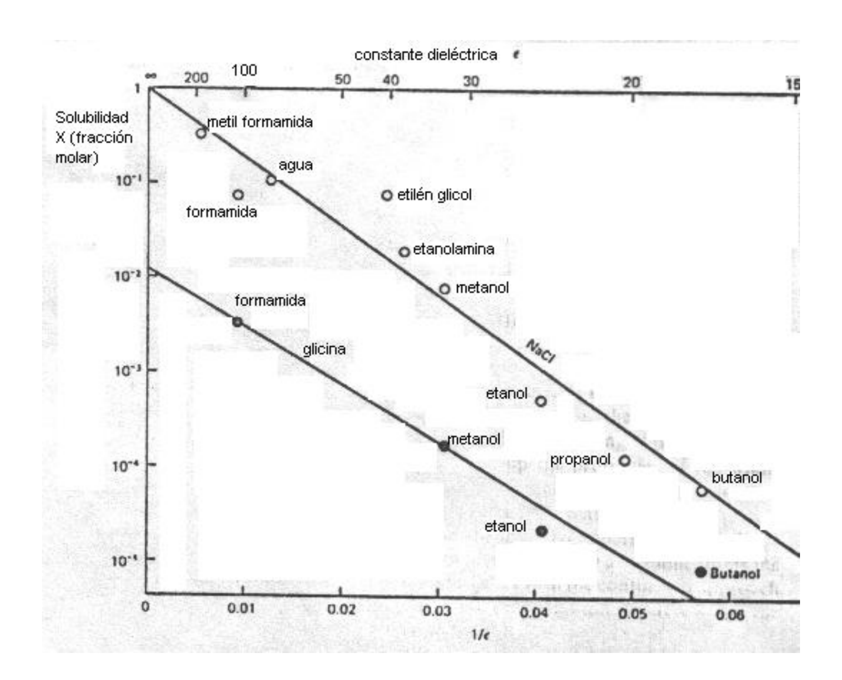


Figura 11: Solubilidades de cloruro de sodio ($NaCl = Na^+ + Cl^-$) y glicina ($NH_2CH_2COOH = NH_3^+CH_2COO^-$) en solventes de diferente constante dieléctrica estática ε a 25 ºC. La solubilidad (en unidades de fracción molar es graficada como log X_s en función de 1/ε. Para NaCl, la línea pasa a través de $X_s = 1$ a $\varepsilon = \infty$, lo cual a partir de la ecuación 27 sugiere que la interacción entre los iones Na^+ y Cl^- con esos solventes es puramente culómbica. Para la glicina, la línea tiende a un valor finito (X_s <1) cuando ε tiende al infinito, lo que indica algún tipo adicional de atracción soluto-soluto, la de van der Waals. Los líquidos que no forman enlaces de hidrógeno son menos efectivos como solventes de especies iónicas; por ejemplo, la solubilidad del NaCl en acetona (ε = 20,7) es $X_s = 4x10^{-7}$, mientras que la de glicina en acetona es $X_s = 2x10^{-6}$.

Interacciones involucrando moléculas polares

Muchas moléculas no poseen una carga neta, pero muchas moléculas polares poseen un momento dipolar eléctrico permanente.

Los dipolos de algunas moléculas dependen del medio que las rodea y pueden cambiar sustancialmente cuando son transferidas de un medio a otro. El momento dipolar de una molécula polar se define como el vector

$$u = q.l \qquad \overset{q_+ \quad\; l \quad\; q^-}{(+)\text{------------}(-)} \qquad (33)$$

La unidad de *u* es el Debye, 1 D = $3{,}336x10^{-30}$ Cm. El agua tiene *u* = 1,85 D, el amoníaco tiene *u* = 1,47 D, acetona *u* = 2,85 D, mientras que las moléculas simétricas y alcanos tienen *u* = 0. (V. Tabla V)

*depende de la conformación, por ejemplo, el ciclopropano tiene un momento dipolar

Para moléculas aisladas, los momentos dipolares se originan por desplazamientos no simétricos de electrones a lo largo de enlaces covalentes, dando valores de *u* característicos de cada tipo de enlace covalente. Por ejemplo, para agua:

```
  H
 /  )
O    θ = 104,5º
 \  )
  H
```

$u_{OH} = 1{,}51$ D

$u_{H2O} = 2 \cos(\theta/2)\, u_{OH} = 2 \cos(104{,}5/2)(1{,}51 \text{ D}) = 1{,}85$ D

Tabla V
Momentos dipolares de moléculas, enlaces, y grupos moleculares en unidades Debye

		Moléculas			
alcanos		0*	NH_3		1,47
benceno		0	metanol, etanol		1,69
tetracloruro de carbono		0	ácido acético		1,7
CO_2		0	agua		1,85
cloroformo (CHCl3)		1,06	óxido de etileno		1,9
HCl		1,08	acetona		2,85
		Momentos de enlaces			
$C\text{-}H^+$	0,4	C-C	0	$C^+\text{-}Cl$	1,5-1,7
$N\text{-}H^+$	1,31	C=C	0	$N^+\text{-}O$	0,3
$O\text{-}H^+$	1,51	$C^+\text{-}N$	0,22	$C^+\text{=}O$	2,3-2,7
$F\text{-}H^+$	1,94	$C^+\text{-}O$	0,74	$N^+\text{=}O$	2,0
		Momentos de grupo			
$C\text{-}^+OH$	1,65	$C\text{-}^+CH3$	0,4	$C\text{-}^+COOH$	1,7
$C\text{-}^+NH2$	1,2-1,5	$C^+\text{-}NO2$	3,1-3,8	$C\text{-}^+OCH3$	1,3

Autoenergía (o energía propia) de dipolo

La energía de Born de un dipolo es la energía de solvatación necesaria para formar un dipolo = energía de Born para formar dos iones (+ y -) de radio *a* y para mantenerlos separados por una distancia 2*a*:

en consecuencia:

$$\mu^i = 2\left(\frac{Q^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 a}\right) - \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0(2a)} = \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 a} = \frac{u^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 l^3} \qquad (34)$$

ya que $u = al$ y $l = 2a$

De (34) la solubilidad de moléculas polares en diferentes solventes debe aumentar con ε. Sin embargo, la situación no es tan simple y evidente como con los iones. Esto se debe a que *u* varía de solvente a solvente, a que las moléculas son mucho mayores que los iones y a que pueden existir términos energéticos importantes que se originan de interacciones no electrostáticas entre soluto y solvente.

Interacciones ion – dipolo.

Consideremos la interacción entre un átomo cargado (ej Na^+) y una molécula polar, ej, agua.

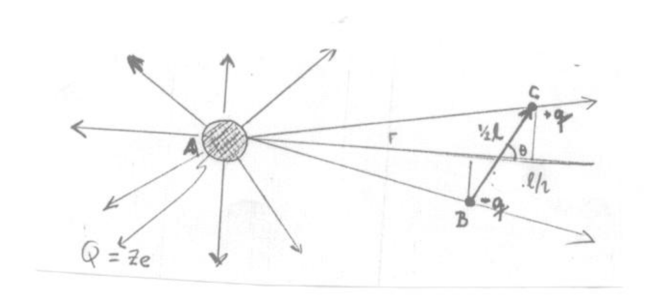


Figura 12: Interacción carga-dipolo.

La energía total de interacción es la suma de las energías culómbica de Q con +q en C y con –q en B:

$$w(r) = -\frac{Qq}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\left(\frac{1}{AB} + \frac{1}{AC}\right) \qquad (35)$$

Donde, por trigonometría:

$$AB = [(r - 0{,}5l\cos\theta)^2 + (0{,}5l\,\mathrm{sen}\,\theta)^2]$$
$$\qquad (36)$$
$$AC = [(r + 0{,}5l\cos\theta)^2 + (0{,}5l\,\mathrm{sen}\,\theta)^2]$$

Si r >> l, entonces AB ≈ r – 0,5$l$cos θ y AC ≈ r + 0,5$l$cos θ

entonces

$$w(r) = w(r,\theta) = -\frac{Qq}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r - 0{,}5l\cos\theta} - \frac{1}{r + 0{,}5l\cos\theta}\right) = -\frac{Qq}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\left(\frac{l\cos\theta}{r^2 - \frac{1}{4}l^2\cos^2\theta}\right)$$

$$\approx -\frac{Qu.\cos\theta}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\, r^2} = -\frac{(2e)\,u.\cos\theta}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\, r^2} = -E\,u.\cos\theta \qquad (37)$$

Esta ecuación da la energía libre para la interacción entre la carga Q y un "dipolo puntual" u (l = 0). Esta tiene una dependencia angular:

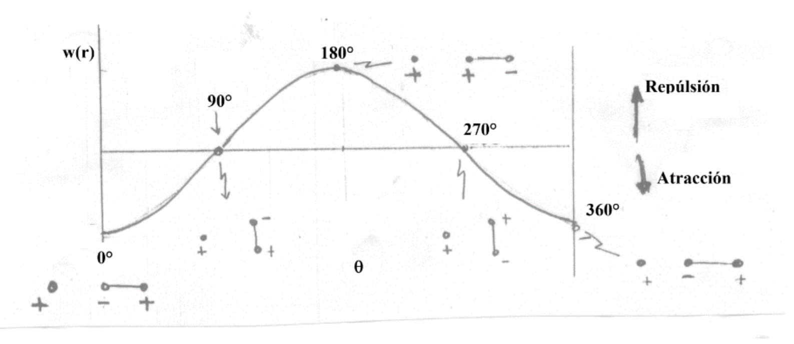


Figura 13: interacción ión-dipolo en función de la orientación del dipolo.

Esta figura muestra que las interacciones ion – dipolo son mucho mayores que k_BT para separaciones de interacción típicas en el vacío (0,2 –0,4 nm):

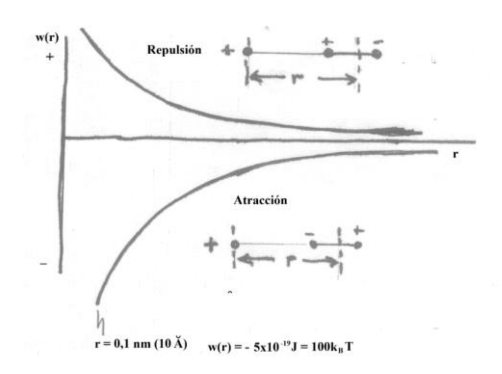


Figura 14: interacciones entre un dipolo orientado y un ión. La energía de interacción entre un dipolo orientado en atracción y un ión es enorme, suficiente como para fijar al dipolo al ión (solvatación).
Ver también la Figura 15.

La solución aproximada coincide con la solución exacta para dipolos con *l* = 0,02 nm hasta distancias mayores que aproximasdamente 2*l*. Si *l* > 0,1 nm, las desviaciones son mayores.

De la Figura 15, es también evidente que las interacciones ion – dipolo son mucho mayores que $k_B T$ a distancias de separación atómicas (0,2 – 0,4 nm) y es suficientemente fuerte como para permitir que los iones se unan a las moléculas polares (en el vacío o en el aire) lo que, por ejemplo, justifica la nucleación "iónica" de agua en las nubes.

En agua (ε ≈ 80) w(r) es más débil (aprox. 80 veces más débil) pero aun es suficientemente fuerte como para mantener capas de agua de hidratación (una o dos). Para iones divalentes y multivalentes pequeños, w(r) > $k_B T$, y para monovalentes pequeños, es aproximadamente igual a $k_B T$, lo que no es despreciable.

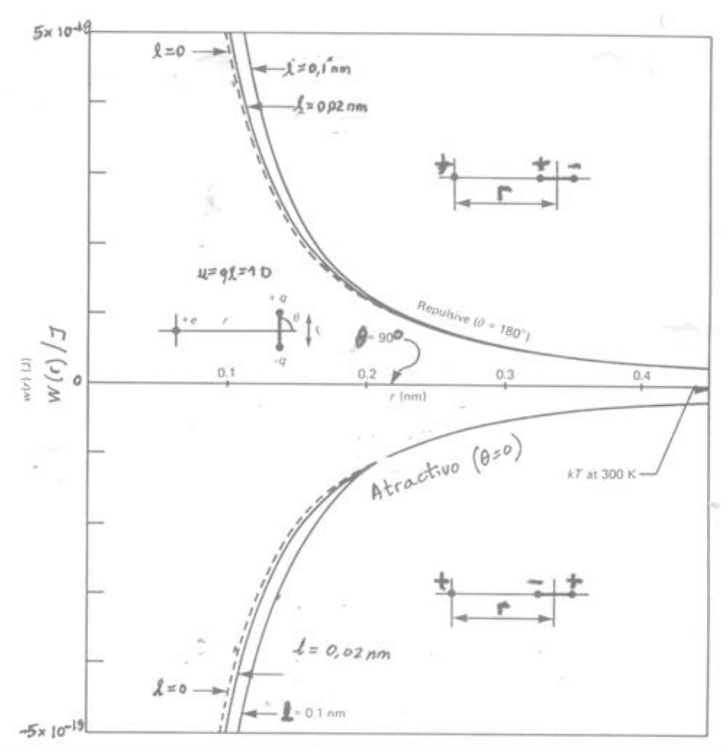


Figura 15: Energía de interacción carga-dipolo en el vacío (ε = 1) entre una carga unitaria e y un dipolo de momento dipolar *u* = 1D orientados a diferentes ángulos θ hacia la carga. Las líneas sólidas son la solución exacta para *l* = 0,02 nm y *l* = 1 nm; las líneas punteadas son soluciones exactas para *l* = 0, lo que corresponde

a la fórmula de un dipolo puntual aproximado. Notar la intensidad de la interacción frente a la energía térmica k_BT.

Iones hidratados

Para iones pequeños o multivalentes en solventes altamente polares, la interacción ion – dipolo tiende a orientar las moléculas de solvente alrededor de él. Cerca de cationes, $\theta = 0^o$, y cerca de aniones, $\theta = 180^o$. En agua, el Li^+, Be^{++}, Mg^{++}, Al^{+++}, etc., tienen un número de moléculas de agua ligadas "orientacionalmente" alrededor de él (4 a 6 moléculas). El número de moléculas unidas de esta forma a un ion se denomina "***número de hidratación***".

El radio de la unidad cinética, es decir, del ion hidratado, es mayor que el del ion "desnudo", y como los iones pequeños son más hidratados que los grandes, pueden tener radios de hidratación mayores que estos últimos. Los números y radios de hidratación se pueden obtener de mediciones de viscosidad, difusión, compresibilidad, conductividad, solubilidad, métodos espectroscópicos, etc.

El número de hidratación da el número de moléculas de agua en la capa de hidratación primaria, puesto que el número de moléculas de agua afectadas es mucho mayor y depende del método de medición. Similarmente, el radio de hidratación depende de cómo es medido. Diferentes métodos pueden proporcionar radios que pueden ser mayores o menores que los de la Tabla VI en 0,1 nm.

Tabla VI

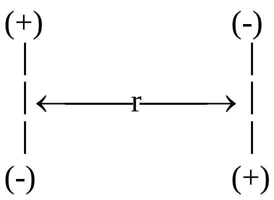
Radios hidratados y números de hidratación de iones en agua (aproximados)

Ion	Radio del ión desnudo nm	Radio del ión hidratado nm	Número de hidratación ±1	Tiempo de vida inter- (tiempo de cambio, s)
H_3O^+	-	0,28	3	-
Li^+	0,068	0,38	5-6	10^{-8}-10^{-9}
Na^+	0,095	0,36	4-5	10^{-9}
K^+	0,133	0,33	3-4	10^{-9}
Cs^+	0,169	0,35	1-2	10^{-9}-10^{-10}
Be^{2+}	0,031	0,66	4[a]	10^{-3}-10^{-2}
Mg^{2+}	0,065	0,43	6[a]	10^{-6}-10^{-5}
Ca^{2+}	0,099	0,41	6	10^{-8}
Al^{3+}	0,050	0,48	6[a]	10^{-1}
OH^-	0,176	0,30	3	
F^-	0,136	0,35	2	
Cl^-	0,181	0,33	1	
Br^-	0,195	0,33	1	
I^-	0,216	0,34	0	
NO_3^-	0,264	0,34	0	
$N(CH_3)_4^+$	0,347	0,37	0	

a: Número de moléculas de agua formando un complejo estequiométrico con el ión, por ejemplo, $[Be(H_2O)_4]^{2+}$.

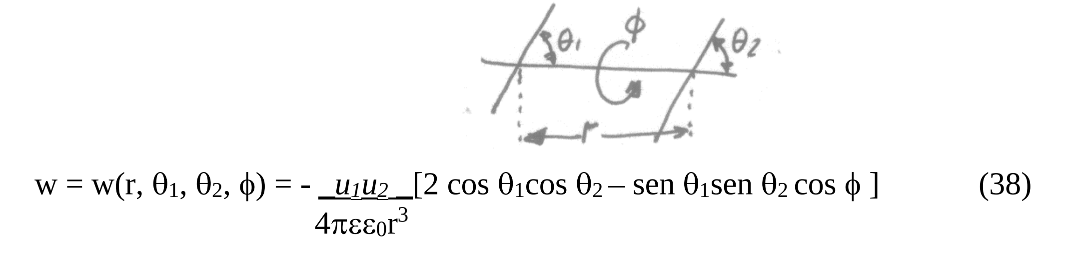
Interacciones dipolo-dipolo

Cuando dos moléculas polares están cerca una de otra hay una interacción dipolo-dipolo:



Un w(r) favorable se produce cuando los dipolos se alinean unos paralelos a otros como imanes.

Consideremos dos dipolos puntuales separados uno del otro por una distancia r:



$$w = w(r, \theta_1, \theta_2, \phi) = - \frac{u_1 u_2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^3}[2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \operatorname{sen} \theta_1 \operatorname{sen} \theta_2 \cos \phi] \qquad (38)$$

La atracción máxima ocurre cuando los dos dipolos están en línea (θ = 0º) donde

$$w(r,0,0,\phi) = - \frac{2u_1 u_2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^3} \qquad (39)$$

Notar que $w(r) \sim r^{-3}$.

La Figura 16 muestra la interacción dipolo-dipolo en el vacío entre dos dipolos teniendo cada uno un momento de 1 D. Notar cuánto más débil es esta interacción comparada con la ion- dipolo y el gran efecto del tamaño finito del dipolo.

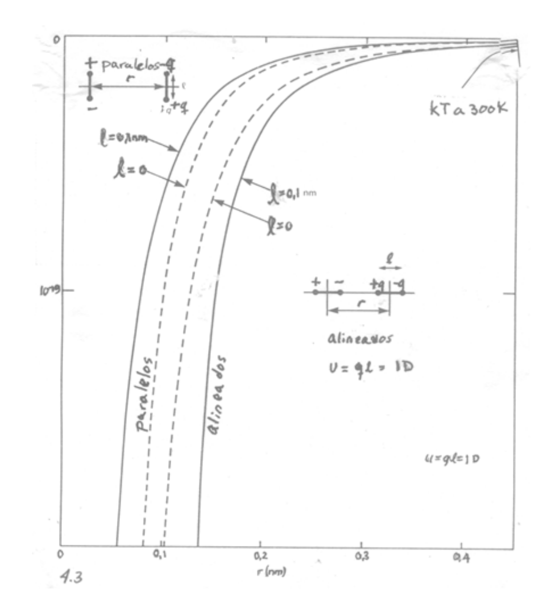


Figura 16: energía de interacción dipolo-dipolo en el vacío entre dos dipolos cada uno con momento dipolar de 1 D. Notar cuánto menor es la interacción es comparada a la interacción carga- dipolo y gran efecto del

tamaño infinito del dipolo. La línea punteada corresponde a un dipolo puntual, y las líneas sólidas la interacción ión – dipolo no puntual, con *l* de 0,02 nm y 0,1 nm.

Para moléculas con u = 1 D, w(r) ≤ k_BT para r = 0,36 nm (distancia del orden de separación molecular en sólidos y líquidos), entonces a temperaturas normales no son importantes, excepto en solventes muy polares (ej. agua, formamida, alcoholes). Las moléculas muy polares se asocian. Por ejemplo, el agua forma una red tridimensional de enlaces de hidrógeno:

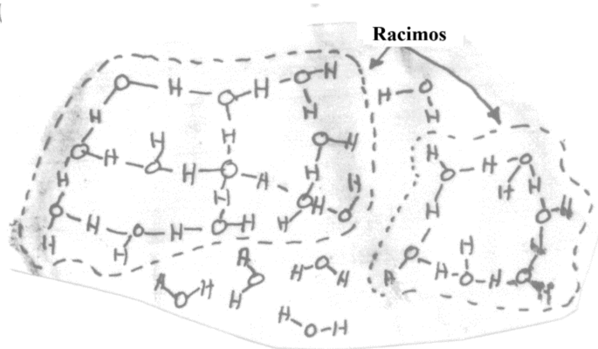


Figura 17: Las moléculas de agua forman en el líquido racimos dinámicos de tamaño variable en equilibrio con moléculas sueltas, dímeros, etc.

En un medio material, las interacciones dipolo- dipolo son aún menores (divididas por ε).

Dipolos giratorios

Recordemos que w(r) ~ r^{-3} para dipolos fijos. Pero la dependencia angular de w(r) es menor que k_BT aún para distancias cortas (en un medio de ε elevado), entonces los dipolos pueden girar. La pregunta es cuál es la forma de w(r) cuando los dipolos pueden girar libremente. Aunque <sen θ>[1] = <cos θ> = 0, podemos definir un ángulo ξ promediado en todo el espacio. El valor medio <w(r,θ,ϕ)> no es nulo, debido al factor de peso de Boltzmann que da mayor peso a aquéllas orientaciones que tienen menor energía:

(-)-------(+) (-)-------(+) baja energía (-) (+)----------(-)

(-)--------(+) (+)-------(-) alta energía (-) (-)----------(+)

dipolo – dipolo ión – dipolo

El factor de Boltzmann es:

<energía> = $\int_{\text{nº de estados}}$ (energía de un estado)(probabilidad de estar en ese estado)

En general, la energía libre de Helmholtz promediada angularmente, w(r), de una energía libre instantánea dependiente de una orientación, w(r,Ω), está dada por el teorema de distribución de potenciales:

---

[1] <x> se usa para representar promedio por razones de facilidad tipográfica, equivale a $\bar{x}$.

$$e^{-w(r)/k_BT} = \langle e^{-w(r,\Omega)/k_BT} \rangle = \frac{\int e^{-w(r,\Omega)/k_BT}\, d\Omega}{\int d\Omega} \qquad (40)$$

donde $d\Omega = \text{sen}\,\theta\, d\theta\, d\phi \quad \therefore \quad \int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \text{sen}\,\theta\, d\theta = 2\pi\, [-\cos\theta]_0^{\pi} = 4\pi$

Entonces;

$$e^{-w(r)/k_BT} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} e^{-w(r,\,\theta,\,\phi)/k_BT}\, \text{sen}\,\theta\, d\theta \qquad (41)$$

Como $w(r,\Omega) < k_BT$, entonces e^{-x} se puede expandir y despreciarse términos de orden superior:

$$e^{-w(r)/k_BT} = 1 - \frac{w(r)}{k_BT} + ... < 1 - \frac{w(r,\Omega)}{k_BT} + \frac{1}{2}\left[\frac{w(r,\Omega)}{k_BT}\right]^2 - ... > \qquad (42)$$

pero como

$\langle\cos^2\theta\rangle = 1/3, \qquad \langle\text{sen}^2\theta\rangle = \langle\cos^2\phi\rangle = ½ \qquad (43)$

$\langle\text{sen}\theta\rangle = \langle\cos\theta\rangle = \langle\text{sen}\,\phi\cos\phi\rangle = 0 \qquad (44)$

Interacción ión-dipolo: $w(r) = \frac{Qu\cos\theta}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2} \qquad (45)$

Entonces:

$$e^{-w(r)/k_BT} \approx 1 - \frac{w(r)}{k_BT} + ... = \frac{1}{4\pi}\underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} \int_0^{\pi} \left[1 - B\cos\theta + \frac{B^2\cos^2\theta}{2} - ....\right] \text{sen}\,\theta\, d\theta \qquad (46)$$

donde $B = \frac{Qu}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2} \qquad (47)$

$$e^{-w(r)/k_BT} \approx 1 - \frac{w(r)}{k_BT} + ... = \frac{1}{2}\left[\underbrace{\int_0^{\pi} \text{sen}\,\theta\, d\theta}_{=2} - B\underbrace{\int_0^{\pi} \text{sen}\,\theta\cos\theta\, d\theta}_{=0} + \frac{B^2}{2}\underbrace{\int_0^{\pi} \text{sen}\,\theta\cos^2\theta\, d\theta}_{=2/3} - ...\right]$$

(48)

con lo que:

$$1 - \frac{w(r)}{k_BT} = 1 - 0 + \frac{B^2}{6(k_BT)^2} \qquad (49)$$

de donde: $$\frac{w(r)}{k_BT} = -\frac{(Qu)^2}{6(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2 k_BTr^4} \qquad (50)$$

Para interacción ion-dipolo para $k_BT > Qu/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2$

Esta interacción es ***siempre atractiva.*** Notar que $w(r) \sim r^{-n}$ con n >3. La dependencia angular convierte a la dependencia r^{-2} en r^{-4}, lo que da un decaimiento mucho más débil. Notar que también depende de la temperatura.

Considérese la interacción entre un ion Na^+ y agua (u = 1,85 D, ε = 80), la distancia a la cual w(r) es igual a k_BT es:

$$r = (Qu/4\pi\varepsilon\varepsilon_0\, k_BT) \approx 0{,}2 \text{ nm} \qquad (51)$$

Si el radio del ion es de 0,1 nm, entonces hay además una cáscara de 0,1 nm alrededor del ion donde las propiedades del solvente pueden diferir de los valores en masa. En esa capa las moléculas de agua están fuertemente orientadas y con gran restricción de sus movimientos alrededor de los iones (capa de hidratación primaria).

[Problemas 4 y 5]

En el caso de las interacciones dipolo dipolo:

$$w(r, \theta, \phi) = -\frac{u_1u_2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2}[2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \text{sen}\theta_1\,\text{sen}\theta_2\cos\phi]$$

$$w(r) = \frac{u_1^2u_2^2}{3(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2 k_BTr^6} \qquad \text{para } k_BT > \frac{u_1u_2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2} \qquad (52)$$

Las interacciones dipolo- dipolo son denominadas ***interacciones de Keesom***, que son parte de las interacciones de van der Waals. **Notar que $w(r) \sim r^{-6}$**.

Interacciones que involucran la polarizacion de las moleculas

5.1.- Polarización de moléculas y átomos

La polarización molecular es la formación de momentos dipolares inducidos en moléculas por campos eléctricos cercanos emanados de moléculas cercanas. Todos los átomos y moléculas son polarizables. La polarizabilidad α de una molécula no polar está definido acorde a la fuerza del momento dipolar inducido, u_{ind}, que adquieren en un campo eléctrico E:

$$\alpha = u_{ind}E \qquad (53)$$

¿Cómo se origina la polarización? Utilizamos por sencillez el modelo atómico de Bohr. Al establecer un campo eléctrico externo, la órbita electrónica se desplaza una distancia *l* de su núcleo:

Entonces, $u_{ind} = \alpha_0 E = l e$ (5.2)

Figura 18: Polarización de un átomo.

Por la fuerza externa F_{ext} sobre el electrón debido al campo eléctrico E es:

$$F_{ext} = eE = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^2} \text{ sen } \theta \quad \text{(notar que } \varepsilon = 1) \quad (54)$$

$$\approx \frac{e^2 l}{4\pi\varepsilon_0 R^3} \approx \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^3} u_{ind} \quad (55)$$

($l \approx$ R sen θ)

Entonces

$u_{ind} = 4\pi\varepsilon_0 R^3 E = \alpha_0 E$, de donde la polarizabilidad electrónica en el vacío es $\alpha_0 = 4\pi\varepsilon_0 R^3$

(56)

Esto muestra que la polarizabilidad es proporcional al volumen molecular o atómico.

La unidad de polarizabilidad es $C^2 m^2 J^{-1}$.

[Problema 6]

Moléculas polares

Las moléculas polares tienen un dipolo permanente, pero también son susceptibles de polarización.

El efecto del campo externo sobre las orientaciones promediadas por el factor de Boltzmann sobre los dipolos giratorios se denomina ***polarizabilidad orientacional***. Consecuentemente la presencia de un campo eléctrico E externo hace que estas orientaciones ya no se promedian a cero, sino que serán "pesadas" en la dirección del campo E. El momento dipolar en la dirección de E es u.cos θ, y la energía en el campo será w(r) = E.u.cos θ

$$\therefore \quad u_{orient} = \langle u \cos\theta .\ \underbrace{e^{uE\cos\theta/k_BT}}_{\text{Factor de Boltzmann}} \rangle = \frac{u^2E}{k_BT} \underbrace{\langle \cos^2\theta \rangle}_{=1/3} = \frac{u^2E}{3k_BT} \qquad (57)$$

$$= e^{uE\cos\theta/k_BT} \approx 1 + \frac{uE\cos\theta}{k_BT} + \ldots \text{ porque } uE << k_BT$$

La polarizabilidad total, α, de una molécula polar es entonces:

$$\alpha = \alpha_0 + u^2/3k_BT \qquad \text{(ecuación de Debye- Langevin) (58)}$$

donde u es el momento dipolar permanente. Los valores típicos de α_0 son de $1\text{x}10^{-30}$ a $10{,}5\text{x}10^{-30}$ m^3, y son del mismo orden que el término $u^2/3k_BT$.

5.2.-Interacciones entre iones y moléculas sin carga eléctrica

El campo eléctrico de un ion localizado a una distancia r de una molécula neutra es:

$$E = Q/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2 = ze/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2 \qquad (59)$$

por lo que el momento dipolar inducido en una molécula por dicho ión es:

$$u_{ind} = \alpha E = \alpha ze/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2 \qquad (60)$$

Antes de considerar la interacción entre un ion y una molécula sin carga, hagamos un resumen de interacciones ion- dipolo e ion - molécula no polar:

ión-dipolo: Fuerte: ($w(r) > k_BT$) $w(r, \theta) = - \dfrac{Q\, u \cos\theta.}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2}$ (61)

Débil (libre para girar) ($w(r) < k_BT$) $w(r) = - \dfrac{(Qu)^2}{6(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2 k_BTr^4}$ (62)

ión- ión: polarizabilidad $\alpha = \alpha_0 + u^2/3k_BT$ (63)

α_0 ↑ todas las moléculas; $u^2/3k_BT$ ↑ Sólo para moléculas polares

α es una propiedad del material. Necesitamos demostrar cómo calcular w(r) para materiales polarizables.

w(r) para interacción ion- dipolo inducido

Considerar la interacción entre un ión y una molécula sin carga (v. fig. 19). Notar que la interacción es siempre atractiva.

Entonces,

w(r) = energía libre para alinear el dipolo = $\int$Fdr = trabajo para polarizar a la molécula

Pero la fuerza de polarización, es decir, la fuerza atractiva entre electrón y núcleo (ec. 5-3):

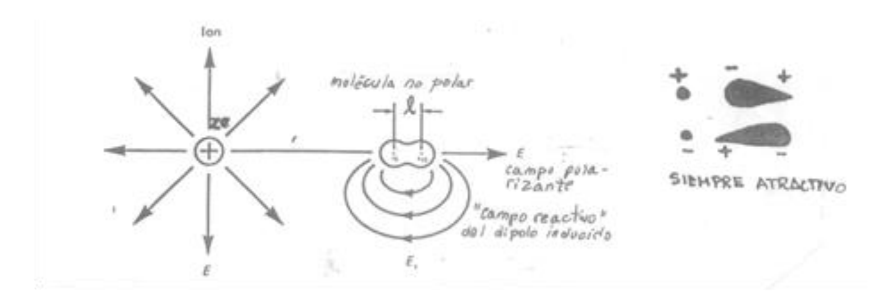


Figura 19: Una molécula neutra (no polar) en un campo E adquirirá un dipolo inducido de momento u_{ind} = ql = αE. La fuerza resultante sobre la molécula neutra es por consiguiente F = qΔE donde ΔE es la diferencia de E a cada extremo del dipolo. Así F = q(dE/dr) de modo que la energía libre de interacción es w(r) = -$\int$Fdr = - 0,5αE^2.

$F_{pol} = eE = e^2 l/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 R^3$ (donde l = r sen θ) (64)

Entonces:

$$w(r) = \int_0^l F_{pol}.dl = \int_0^l \frac{e^2 l}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 R^3} dl = \frac{e^2 l^2}{2(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)R^3} = 0{,}5E\underbrace{e^2 l^2}_{=\alpha E} = 0{,}5\alpha E^2$$

$\therefore$ $w(r)|_{alineado} = 0{,}5\alpha E^2$ (65)

Pero w(r) para interacción ion- dipolo alineado es:

$w(r, \theta) = -uE\cos\theta = -uE = -(\alpha E)E = -\alpha E^2$

Entonces, w(r) para interacción ion- dipolo inducido es:

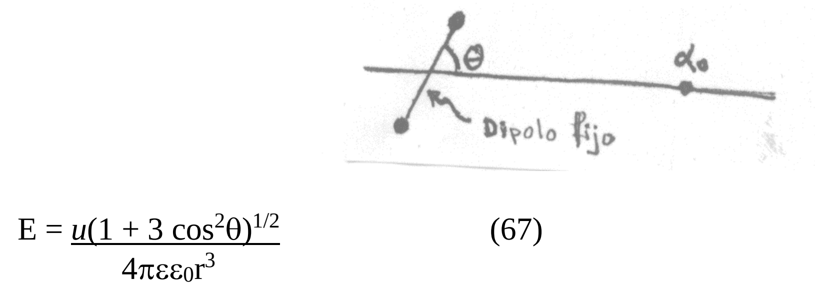
trabajo para polarizar la molécula
↓
$w(r)|_{ión\text{-}dipolo} = -\alpha E^2 + 0{,}5\alpha E^2 = -0{,}5\alpha E^2$ (*)
↑
interacción dipolo-ión Keesom
↓
$$w(r)|_{ión\text{-}dipolo} = -\frac{1}{2}\left(\frac{ez}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2}\right)[\alpha = \alpha_0 + u^2/3k_BT] \quad (66)$$

Nota: (*) es un resultado general por lo que también se aplica a interacciones dipolo - dipolo inducido.

Interacciones dipolo - dipolo inducido.

La interacción entre una molécula polar (dipolo permanente) y una no polar es similar a la interacción del dipolo inducido por un ion excepto que el campo de polarización proviene ahora de un dipolo permanente.

Para interacciones dipolo permanente fijo- molécula no polar, se puede demostrar que:



$$E = \frac{u(1 + 3\cos^2\theta)^{1/2}}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^3} \qquad (67)$$

Entonces, la energía de interacción es:

$$w(r, \theta) = -0,5\alpha_0 E^2 = -\frac{u^2\alpha_0(1 + 3\cos^2\theta)}{2(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2 r^6} \qquad (68)$$

Para valores típicos de u y α_0, $w(r, \theta)\rvert_{\text{dipolo-dipolo inducido}} < k_BT$, por lo que los dipolos están libres para girar, lo que lleva a introducir el factor de Boltzmann:

$$w(r) = \langle w(r, \theta)\rangle = \left\langle \frac{u^2\alpha_0(1 + 3\cos^2\theta)}{2(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2 r^6} \right\rangle - \frac{u^2\alpha_0}{(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2 r^6} \qquad (69)$$

$(\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3)$

Para dos moléculas diferentes, cada una con dipolo permanente (u_1 y u_2) y polarizabilidad (α_{01} y α_{02}), la energía neta de dipolo- dipolo inducido es:

$$w(r) = -\frac{[u_1^2\alpha_{02} + u_2^2\alpha_{01}]}{(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2 r^6} \qquad (70)$$

Esta es denominada ***interacción de Debye o de inducción***, y constituye la segunda de las tres contribuciones a las ***fuerzas de van der Waals***. Las interacciones de Keesom (interacciones dipolo – dipolo promediadas angularmente) se pueden obtener de (70) reemplazando α_0 por $\alpha_{orient} = u^2/3k_BT$.

[Problema 7]

Unificación de interacciones de polarización

Hemos estudiado interacciones culómbicas y además, interacciones involucrando fuerzas de polarización, con moléculas no polares (que tienen α_0), y polares (que tienen $\alpha = \alpha_0 + \alpha_{orient}$). Además, las interacciones promediadas angularmente pueden expresarse en una sola ecuación general. Entonces, para una molécula (1) polar (con carga) interaccionando con una segunda molécula (2) polar:

$$w(r) = -\left(\frac{Q_1^2}{2r^4} + \frac{3k_BT\alpha_1}{r^6}\right)\frac{\alpha^2}{(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2} = \left[\frac{Q_1^2}{2r^4} + \frac{3k_BT}{r^6}\left(\frac{u_1^2}{3k_BT} + \alpha_{0,1}\right)\right]\left(\frac{u_1^2}{3k_BT} + \alpha_{0,2}\right) \quad (71)$$

entonces, esta ecuación concentra fuerzas de tipo de polarización. Si ninguna de las moléculas posee una carga neta (Q = 0), la ecuación anterior da las contribuciones orientacionales de Keesom e inductivas de Debye a las fuerzas de van der Waals entre dos moléculas. La tercera contribución (fuerzas de London) será discutida en el siguiente capítulo.

Efectos del solvente y "polarizabilidades en exceso"

Las interacciones entre moléculas y partículas pequeñas en un medio (solvente) pueden ser diferentes de aquéllas entre moléculas aisladas en espacio libre o en un gas. El medio de suspensión no sólo reduce w(r) o F(r) en un factor de ε o ε^2, sino que

- .u o α_0 de una molécula en estado gaseoso puede ser diferente en estado líquido o en un solvente, y
- una molécula disuelta sólo puede moverse desplazando un volumen de líquido igual a su volumen. Entonces, la polarizabilidad α en un medio debe representar la ***polarizabilidad en exceso*** de una molécula o partícula sobre α del solvente, la cual debe desaparecer cuando la partícula tiene las mismas propiedades que el solvente.

¿Cómo calcular ese exceso? Considere a la molécula disuelta o a la pequeña partícula como un medio dieléctrico separado con forma y tamaño dados. Consideremos una esfera dieléctrica que es polarizada por un campo E (Fig. 20):
Para este caso, London y Lifshitz (1963) probaron que:

$$u_{ind} = 4\pi\varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon}\right)a_1^3E \quad (72)$$

de ahí que la polarizabilidad efectiva en exceso en el medio es:

$$u_i = 4\pi\varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon}\right)a_i^3 = 3\varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon}\right)v_i \quad (73)$$

donde $v_i = \frac{4\pi a_i^3}{3}$ es el volumen molecular

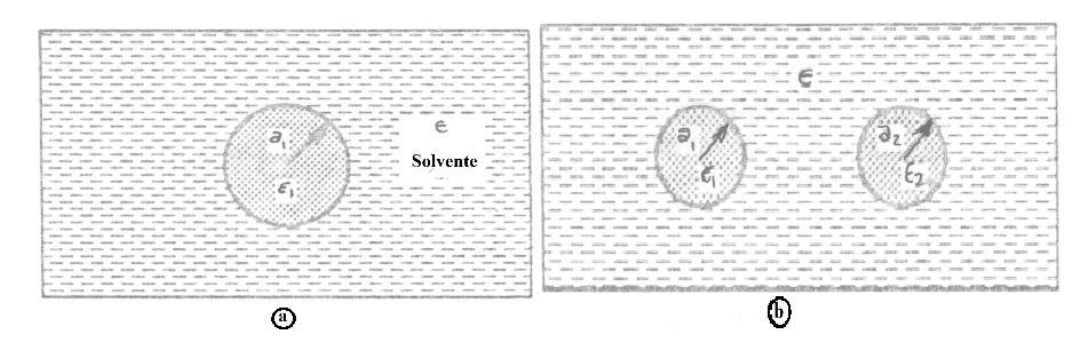


Figura 20: Una molécula disuelta o una partícula pequeña de soluto puede ser modelada como una esfera de radio a_1, y constante dieléctrica ε_1. Su polarizabilidad total en un medio de constante dieléctrica ε es la dada por la ecuación 73.

Combinando (71) con (73) se obtiene, para la interacción de dos partículas 1 y 2 en un medio:

$$w(r) = -\left[\frac{Q_1^2}{2r^4} + \frac{3k_BT}{r^6}\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon}\right) a_1^3\right]\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon}\right) \qquad (74)$$

De esta ecuación se puede concluir que:

i) la fuerza neta F_{neta} entre moléculas o pequeñas partículas disueltas en un medio puede ser nula, negativa (atractiva) o positiva (repulsiva), dependiendo de las magnitudes de ε, ε_1 y ε_2.

ii) Los iones pueden ser atraídos hacia las moléculas disueltas de elevado valor de ε (moléculas altamente polares, $\varepsilon_2 > \varepsilon$).

iii) La interacción entre dos moléculas neutras idénticas ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$) ***es siempre atractiva*** independientemente de la naturaleza del medio de suspensión.

Notar que este enfoque sólo da resultados correctos y válidos para moléculas grandes, macromoléculas y pequeñas partículas en solución.
Para moléculas pequeñas en fase gaseosa ($\varepsilon \approx 1$), su polarizabilidad es:

$$\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0} = \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)\frac{3v}{4\pi} \qquad (75)$$

Esta ***ecuación es la de Claussius – Mossoti,*** donde ε es la constante dieléctrica de las moléculas.
Si estamos interesados en la polarizabilidad electrónica α_0, entonces el valor de ε en la ecuación anterior es aquélla que se mide en el intervalo de frecuencias de la luz visible y es igual a η^2, donde η es el índice de refracción medio. Algunas polarizabilidades se dan en la Tabla VII. Ver que α_0 concuerda con la predicción de la ecuación (75), y que α no concuerda para moléculas pequeñas altamente polares. La concordancia se hace mejor conforme aumenta el tamaño de las moléculas.

Fuerzas de van der Waals

Los varios tipos de fuerzas examinadas hasta ahora se originan de interacciones electrostáticas involucrando moléculas con cargas o dipolares. Existe una fuerza que actúa entre ***todos*** los átomos y moléculas aún cuando sean totalmente neutras (ej, He, CO_2, C_nH_{2n+2}). Estas fuerzas se conocen como ***fuerzas de London o de dispersión*** y se originan de interacciones entre un dipolo inducido y otro dipolo inducido. Las fuerzas de London son la tercera contribución, y a la vez, la más importante, de las fuerzas atractivas totales de van der Waals entre átomos y moléculas.

Tienen un papel importante en adhesión, tensión interfasial, adsorción física, propiedades de gases y líquidos, fuerza de sólidos, floculación, etc.

Características de las fuerzas de London:

1) Son fuerzas de largo alcance y, dependiendo de la situación, pueden ser efectivas desde grandes distancias (> 10 nm) hasta distancias interatómicas (d ~ 0,2 nm).
2) Pueden ser atractivas o repulsivas.

3) No siguen una ley de potencia simple.
4) No sólo atraen moléculas, sino que también tienen a alinear u orientar dichas moléculas, aunque este efecto de orientación es usualmente pequeño,
5) Las interacciones entre dos cuerpos son afectadas por la presencia de otros cuerpos cercanos. De ahí que las interacciones de dispersión ***no son aditivas***.

Tabla VII
Polarizabilidades moleculares determinadas a partir de propiedades moleculares o en masa, a 25 ºC a menos que se diga otra cosa.

(continuas)

		Polarizabilidades deducidas a partir de propiedades moleculares (gas)			Polarizabilidades a partir de propiedades de fases condensadas					
Molécula		u_{gas} medido D	$\frac{\alpha_0}{4\pi\varepsilon_0}$ de medido 10^{-10} m^3	$\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$ calculado de $\alpha = \alpha_0 + u^2/3k_BT$ 10^{-10} m^3	M 10^3 kg mol^{-1}	ρ 10^3 kg m^{-3}	η	ε	$\frac{\alpha_0}{4\pi\varepsilon_0}$ de $(\eta^2-1)3M/(\eta^2+2)4\pi\rho N_A$ 10^{-10} m^3	$\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$ de $(\varepsilon-1)3M/(\varepsilon+2)4\pi\rho N_A$ 10^{-10} m^3
CCl_4	Tetracloruro de carbono	0	10,5	10,5	153,8	1,59	1,460	2,2	10,5	11,2
C_6H_6	benceno	0	10,3	10,3	78,5	0,88	1,601	2,3	10,4	10,5
$CHCl_3$	cloroformo	1,06	8,2	17,5 (20ºC) 21,1(-63ºC)	119,4	1,48	1,446	4,8 (20ºC) 6,8 (-63ªC)	8,5	17,9(20ºC) 21,1 (-63ªC)
H_2O	agua	1,85	1,5	29,7	18,0	1,00	1,333	80	1,5	6,9
$(CH_3)_2CO$	acetona	2,85	6,4	73,4	58,1	0,79	1,359	21	6,4	25,3
CH_3OH	metanol	1,69	3,2	26,8	32,0	0,79	1,329	33	3,3	14,7
C_2H_5OH	etanol	1,69	5,2	28,8	46,1	0,79	1,361	26	5,1	20,7
n-$C_6H_{13}OH$	hexanol	1,69	12,5	36,1	102,2	0,81	1,418	13	12,6	40,0
C_6H_5OH	fenol	1,45	11,2	26,4	94,1	1,07	1,551	10 (60 ºC)	11,1	26,1

Fuerzas de London

Las fuerzas de London tienen un origen mecano –cuántico y su tratamiento está fuera de este curso. Para entender el origen de estas fuerzas consideremos un átomo no polar, como He. Para este caso $\langle u \rangle_t = 0$ donde t indica un promedio en el tiempo, que es lo que se observa.

Sin embargo, a cada instante (< 10^{-9} s) existe un momento dipolar finito debido a la posición instantánea de los electrones con respecto al núcleo. Esto genera una fuerza atractiva entre estos átomos, cuyo promedio en el tiempo es finito y no nulo. Consideremos un átomo de Bohr:

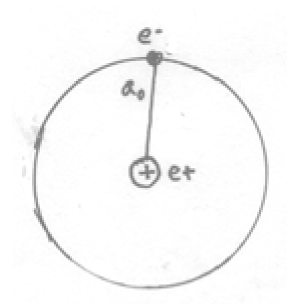


Figura 21: El momento dipolar instantáneo de un átomo neutro en promedio.

a_0 = 0,0529 nm es el primer radio de Bohr del hidrógeno, y es la distancia más pequeña entre el protón y el electrón. Su energía culómbica de atracción entre el protón y el electrón es el primer potencial de ionización I:

$$I = h\nu = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\ , \quad \text{en consecuencia: } a_0 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 h\nu} = 0{,}0529 \text{ nm}$$

donde $\nu = 3{,}3\text{x}10^{15}\ s^{-1}$ ($\lambda \approx 100$ nm) (luz ultravioleta)

El átomo de Bohr no tiene dipolo permanente, pero en un instante dado, existe un momento dipolar dado por $u = a_0e$ de 2,5 D, es decir, bastante grande. El campo de este dipolo a su vez polarizará a un átomo neutro cercano con una interacción atractiva. Entonces, es de esperar que existan interacciones dipolo- dipolo inducido en todas las moléculas.

El campo eléctrico que genera este "dipolo instantáneo" es:

$$E = \frac{u}{4\pi\varepsilon_0 r^3} = \frac{a_0 e}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \qquad (76)$$

El dipolo inducido en un átomo cercano es, entonces:

$$u_2 = \alpha_0 E = \frac{\alpha_0 a_0 e}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \qquad \text{(recordar que } \alpha_0 = 4\pi\varepsilon_0 a_0^3\text{)} \ (77)$$

Entonces, el potencial energético de interacción, w(r), está dado por:

$$w(r) = -\frac{uu^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3} = -\frac{\alpha_0 a_0^2 e^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \approx -\frac{\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} = -\frac{\alpha_0^2 I}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \qquad (\alpha_0 a_0^2 e^2 = \alpha_0^2 h\nu)$$

(78)

Esto fue deducido por Bohr a través de la mecánica cuántica clásica.

London, (1937) utilizando mecánica cuántica y la teoría de perturbaciones, obtuvo una expresión similar:

$$w(r) = -\frac{C_{disp}}{r^6} = -\frac{3}{4}\frac{\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} = -\frac{3}{4}\frac{\alpha_0^2 I}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \qquad (79)$$

¿Cuál es la fuerza de la energía de dispersión? Considérense a dos moléculas pequeñas con $\alpha_0/4\pi\varepsilon_0 \approx 1{,}5x10^{-30}$ m^3 e $I = h\nu \approx 2x10^{-18}$ J (típico potencial de ionización en el UV), en contacto ($r = \sigma \approx 0{,}3$ nm). De la expresión (79) se tiene que:

$$w(r) = -\frac{3}{4}\frac{(1{,}5x10^{-30})^2(2x10^{-18})}{(0{,}3x10^{-9})^6} \approx -4{,}6x10^{-21}\ J \approx 1\ k_BT$$

lo que indica una contribución considerable, sobre todo teniendo en cuenta que es una contribución que parece salir de la nada.
Para dos átomos disimilares, (79) se puede escribir como:

$$w(r) = -\frac{3}{2}\frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}\frac{h\nu_1\nu_2}{(\nu_1+\nu_2)} = -\frac{3}{2}\frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}\frac{I_1 I_2}{(I_1+I_2)} \quad (80)$$

Nota: pequeñas moléculas no polares como CH_4, CO_2, etc.) son gaseosas en condiciones ambientales. Sin embargo, moléculas mayores como hexano, benceno e hidrocarburos de mayor peso molecular son líquidos o sólidos, y se mantienen así únicamente por las fuerzas de dispersión. Este tipo de sólidos (sólidos de van der Waals) se caracterizan por tener enlaces (físicos) débiles no orientados, y por lo tanto, poseen bajos puntos de fusión y bajos calores latentes de fusión.

[Problema 8]

Fuerzas de van der Waals entre moléculas polares

Tres distintos tipos de fuerzas contribuyen a la interacción total de largo alcance entre moléculas polares:

i) fuerzas de inducción o de Keesom
ii) fuerzas de orientación o de Debye
iii) Fuerzas de dispersión o de London

Estas fuerzas se conocen en forma colectiva como fuerzas de van der Waals. Ver Tabla VIII.

Tabla VIII

Contribuciones a la energía libre de inducción, orientación y dispersión a la energía total de van der Waals en el vacío para varios pares de moléculas a 293 K

Moléculas interactuantes	Polarizabilidad electrónica $\frac{\alpha_0}{4\pi\varepsilon_0}$ ($10^{-30}m^3$)	Momento dipolar permanente u (D)	Potencial de ionización $I = h\nu_1$ (eV)	Coeficientes C de energía de van der Waals (vdW) ($10^{-29}Jm^6$) C_{ind} $\frac{2u^2\alpha_0}{(4\pi\varepsilon_0)^2}$	C_{orient} $\frac{2u^4/3kT}{(4\pi\varepsilon_0)^2}$	C_{disp} $\frac{3\alpha_0^2h\nu_1}{4(4\pi\varepsilon_0)^2}$	Energía vdW total C_{vdE} Teórico ec. 6.17	De la ley de los gases ec. 6.14	Contribución al total de la energía de dispersión (%)
Ne-Ne	0,39	0	21,6	0	4	4	4	4	100
CH_4-CH_4	2,60	0	12,6	0	0	102	102	101	100
HCl-HCl	2,63	1,08	12,7	6	11	106	123	157	86
HBr-HBr	3,61	0,78	11,6	4	3	182	189	207	96
HI-HI	5,44	0,38	10,4	2	0,2	370	372	150	99
CH_3Cl-CH_3Cl	4,56	1,87	11,3	32	101	282	415	509	68
NH_3-NH_3	2,26	1,47	10,2	10	38	63	111	162	57
H_2O-H_2O	1,48	1,85	12,6	10	96	33	139	175	24
Moléculas disimilares				$\frac{u_1^2\alpha_{02} + u_1^2\alpha_{01}}{(4\pi\varepsilon_0)^2}$	$\frac{u_1^2u_2^2/3kT}{(4\pi\varepsilon_0)^2}$	$\frac{3\alpha_{01}^2\alpha_{02}^2h\nu_1\nu_2}{2(4\pi\varepsilon_0)^2(\nu_1 + \nu_2)}$			
Ne-CH_4				0	0	19	19		100
HCl-HI				7	1	197	205		96
H_2O-Ne				1	0	11	12		92
H_2O-CH_4				9	0	68	67		87

1 D = $3,336x10^{-30}$ Cm
1 eV = $1,602x10^{-19}$ J

Aspectos importantes de la Tabla VIII:

1) las fuerzas de dispersión son dominantes, excepto para moléculas polares muy pequeñas, como agua.
2) Las interacciones entre moléculas polares y no polares son dominadas por las fuerzas de dispersión.
3) Interacciones entre dos moléculas disimilares A-B, la w(r) es usualmente intermedio entre $w(r)_{vdW}$ para A-A y para B-B. De hecho, el coeficiente C_{vdW} es muy cercano al valor promedio geométrico de C_{AA} y C_{BB}, es decir:

$$C_{AB} = (C_{AA} + C_{BB})^{1/2} \qquad (81)$$

Este es un método conveniente para estimar interacciones de van der Waals cuando no existen datos experimentales. No funciona con moléculas altamente polares como el agua.

Teoría general de Fuerzas de van der Waals entre moléculas

Ecuación de McLachlan

La teoría de London de fuerzas de dispersión tiene dos limitaciones graves:

i) supone que los átomos y las moléculas tienen solo ***un*** potencial de ionización.
ii) No está diseñada para manejar moléculas en un solvente.

En 1963, McLachlan presentó una teoría generalizada de las fuerzas de van der Waals que incluye en una ecuación, las fuerzas de inducción, orientación y dispersión, y que puede aplicarse a interacciones en un solvente. La ecuación de McLachlan para la energía libre de van der Waals entre dos moléculas o partículas pequeñas 1 y 2 en un medio 3 es:

$$w(r) = -\frac{6k_B T}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{2} \frac{\alpha_1(i\nu_0)\,\alpha_2(i\nu_0)}{\varepsilon_3^2(i\nu_0)} + \frac{\alpha_1(i\nu_n)\,\alpha_2(i\nu_n)}{\varepsilon_3^2(i\nu_n)} \right] \qquad (82)$$

donde $\alpha_1(i\nu_n)$ y $\alpha_2(i\nu_n)$ son las polarizabilidades de 1 y 2, y $\varepsilon_3(i\nu_n)$ es la permitividad dieléctrica del medio 3 a frecuencias imaginarias $i\nu_n$, $(i = \sqrt{-1})$ donde

$$\nu_n = \left(\frac{2\pi k_B T}{h}\right) n \approx 4x10^{13} n \quad \text{a 300 K} \qquad (83)$$

Notar que la ecuación 82 es bastante simple de usar para calcular w(r) ya que $\alpha(i\nu_n)$ y $\varepsilon(i\nu_n)$ están relacionadas con propiedades medibles.

Para una molécula con una frecuencia de absorción (la frecuencia de ionización) ν_1, su polarizabilidad electrónica a frecuencias reales ν está dada por el modelo simple de oscilador armónico (von Hippel, 1958):

$$\alpha(\nu_n) = \frac{\alpha_0}{[1 - \nu_n/\nu_1]^2} \qquad (84)$$

Notar que la mayoría de las frecuencias de absorción están en la región del UV (típicamente, $\nu_I \approx 3x10^{15}\ s^{-1}$), entonces, el valor de α en el intervalo de frecuencias de la región visible ($\nu_{vis} \approx 5x10^{14}\ s^{-1}$) es esencialmente igual a α_0 ya que $(\nu_{vis}/\nu_I)^2 << 1$.

Si una molécula posee momento dipolar permanente, *u*, hay una contribución adicional de orientación a la polarizabilidad o contribución de relajación de dipolo:

$$\alpha_{orient}(\nu) = \frac{u^2}{3k_B T} \frac{1}{[1 - i\nu/\nu_{rot}]} \qquad (85)$$

donde ν_{rot} es una frecuencia promedio de relajación orientacional de la molécula, la cual se encuentra usualmente en la región del IR lejano o de microondas ($\nu_{rot} \approx 5x10^{11}\ s^{-1}$).

La polarizabilidad total de una molécula en el espacio libre es (sustituyendo ν por $i\nu_n$):

$$\alpha(i\nu_n) = \frac{u^2}{3k_B T[1 - i\nu/\nu_{rot}]} + \frac{\alpha_0}{[1 - \nu_n/\nu_1]^2} \qquad (86)$$

la cual es una ***función real*** de ν_n. Notar que (86) se reduce a la ecuación de Debye-Langevin a frecuencia cero:

$$\alpha(0) = \frac{u^2}{3k_B T} + \alpha_0 \qquad (87)$$

La variación de $\alpha(i\nu_n)$ vs. ν se muestra en la ***figura 9***.

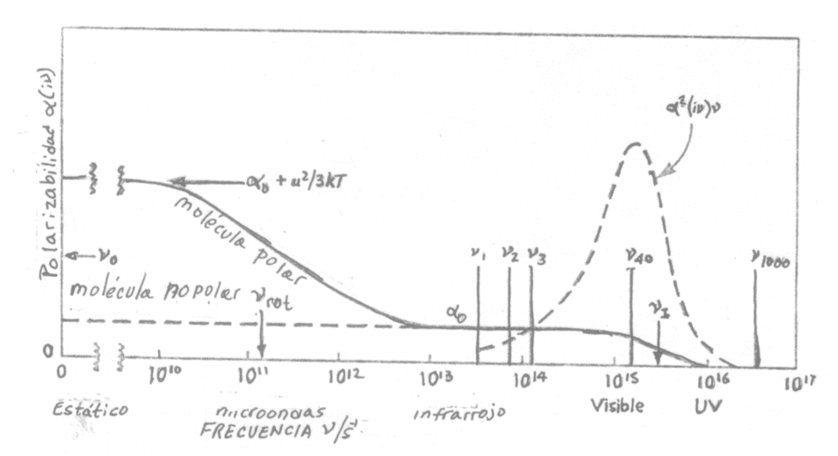


Figura 9: la polarizabilidad $\alpha(i\nu)$ como función de la frecuencia ν de una molécula polar simple es dada por la ecuación 6.12. Las frecuencias $\nu_n = 4x10^{13}n$ a 300 K a las cuales $\alpha(i\nu)$ contribuye a la energía de van der Waals se muestran como una serie de líneas verticales. La curva $\alpha^2(i\nu)\nu$ muestra cómo las diferentes regiones del espectro contribuyen a la energía de dispersión.

Regresemos a la ecuación de McLachlan. El primer término de la serie (n =0) es:

$$w(r)_{\nu=0} = - \frac{3k_BT}{(4\pi\varepsilon_0)^2r^6}\,\alpha_{1(n=0)}\,\alpha_{2(n=0)} = - \frac{3k_BT}{(4\pi\varepsilon_0)^2r^6}\left[\frac{u_1^2}{3k_BT} + \alpha_{01}\right]\left[\frac{u_2^2}{3k_BT} + \alpha_{02}\right] \quad (88)$$

la cual es idéntica con la ecuación derivada en el cap. 01 que incluye las energías de interacción de orientación (Keesom) y de inducción (Debye).

Examinemos ahora los términos de frecuencia ($n \neq 0$). La sumatoria involucra el cálculo de los valores $\alpha(i\nu_n)$ a las frecuencias discretas dadas por la ecuación 89:

$$\nu_n = \left(\frac{2\pi k_BT}{h}\right)n \approx 4x10^{13}n \quad \text{a 300 K} \qquad (89)$$

Sin embargo, a temperaturas normales, $\nu_{n=1} \approx 4x10^{13}\ s^{-1} >> \nu_{rot} \approx 1x10^{11}\ s^{-1}$ de donde $\alpha(i\nu_n)$ es básicamente dominada por la contribución de la polarizabilidad electrónica en (82)

Además, como $\nu_{n=1} \approx 4x10^{13}\ s^{-1} << \nu_I \approx 3x10^{15}\ s^{-1}$ (típica frecuencia de absorción), las frecuencias ν_n están todas en la región UV y muy cercanas unas de otras. Por ello, la sumatoria en la ecuación de McLachlan puede ser reemplazada por una integral en n, donde $dn = (h/2\pi k_BT)d\nu$

$$k_BT\sum_{n=1}^{\infty} \Rightarrow \frac{h}{2\pi}\int_{\nu 1}^{\infty} d\nu \qquad (90)$$

Aplicando esta idea a la ecuación de McLachlan (82) se obtienen las contribuciones de frecuencias finitas a w(r):

$$w(r)_{\nu>0} = - \frac{3h}{(4\pi\varepsilon_0)^2\pi r^6}\int_{\nu 1}^{\infty} \alpha_1(i\nu)\alpha_2(i\nu)\, d\nu \qquad (91)$$

Finalmente, sustituyendo la polarizabilidad electrónica (86) en (91) y utilizando la siguiente integral definida:

$$\int_0^\infty \frac{dx}{(a^2 + x^2)(b^2 + x^2)} = \frac{\pi}{2ab(a+b)} \qquad (92)$$

Se obtiene:

$$w(r)_{\nu>0} \approx - \frac{3\alpha_{01}\alpha_{02}}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \frac{h\nu_{11}\nu_{12}}{(\nu_{11} + \nu_{12})} \qquad (93)$$

la cual es la ecuación de London. Además:

$$w(r) = w(r)_{\nu=0} + w(r)_{\nu>0} \qquad (94)$$

Efecto del medio

La teoría de McLachlan es naturalmente aplicable a las interacciones de moléculas o partículas pequeñas en un medio. En este caso, las $\alpha(i\nu_n)$ en (82) son las polarizabilidades en exceso de las moléculas (ver **cap. 01**). Para una molécula esférica pequeña 1 de radio a_1 en un medio 3:

$$\alpha_1(\nu) = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_3(\nu)\left[\frac{\varepsilon_1(\nu) - \varepsilon_3(\nu)}{\varepsilon_1(\nu) + 2\varepsilon_3(\nu)}\right] a_1^3 \qquad (95)$$

La contribución de frecuencia cero a w(r) en (82) es:

$$w(r)_{\nu=0} = -\frac{3k_B T\, a_1^3\, a_2^3}{r^6}\left[\frac{\varepsilon_1(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_1(0) + 2\varepsilon_3(0)}\right].\left[\frac{\varepsilon_2(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_2(0) + 2\varepsilon_3(0)}\right] \qquad (96)$$

$\varepsilon_1(0)$, $\varepsilon_2(0)$ y $\varepsilon_3(0)$ son las constantes dieléctricas estáticas de 1, 2 y 3. Combinando (95) con (82) y reemplazando Σ por $\int$ se tiene que:

$$w(r)_{\nu>0} = -\frac{3h a_1^3 a_2^3}{\pi r^6}\int_0^\infty \left[\frac{\varepsilon_1(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_1(i\nu) + 2\varepsilon_3(i\nu)}\right].\left[\frac{\varepsilon_2(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_2(i\nu) + 2\varepsilon_3(i\nu)}\right] d\nu \qquad (97)$$

Desafortunadamente, no se dispone de datos completos del espectro de absorción de la mayoría de los materiales, por lo que es necesario adoptar un modelo que represente el comportamiento dieléctrico del material.

Von Hippel, en 1958 estableció que para un medio dieléctrico que exhibe un fuerte pico de absorción a una frecuencia ν_e ligeramente diferente de ν_I (frecuencia de ionización), de moléculas aisladas en un gas, se puede expresar a la permitividad dieléctrica a $\nu > \nu_{n=1}$.

$$\varepsilon(\nu) = 1 + \frac{\eta^2 - 1}{1 - (\nu/\nu_e)^2} \qquad (98)$$

———

donde η es el índice de refracción del medio $\approx(\varepsilon\nu_{vis})^{1/2}$. Entonces:

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \frac{\eta^2 - 1}{1 + (\nu/\nu_e)^2} \qquad (99)$$

Combinando (97) y (99) e integrando se obtienen que:

$$w(r)_{\nu>0} = -\frac{\sqrt{3}h\nu_e a_1^3 a_2^3}{2r^6} \cdot \frac{(\eta_1^2 - \eta_3^2)(\eta_2^2 - \eta_3^2)}{(\eta_1^2 + 2\eta_3^2)^{1/2}(\eta_2^2 + 2\eta_3^2)^{1/2}[(\eta_2^2 - \eta_3^2)^{1/2} + (\eta_2^2 - \eta_3^2)^{1/2}]} \qquad (100)$$

donde por simplicidad se supuso que $\nu_{e1}=\nu_{e2}=\nu_{e3}=\nu_e$.

La energía libre total de interacción de van der Waals entre dos moléculas idénticas 1 en un medio 3 es:

$$w(r) = w(r)_{\nu=0} + w(r)_{\nu>0} = -\left\{3k_BT\left[\frac{\varepsilon_1(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_1(0) + 2\varepsilon_3(0)}\right]^2 + \frac{\sqrt{3}h\nu_e}{4}\frac{(\eta_1^2 - \eta_3^2)}{(\eta_1^2 + 2\eta_3^2)}\right\}\frac{a_1^6}{r^6} \qquad (101)$$

la cual es estrictamente válida para $r >> a_1$.

De (101) se pueden resaltar algunos aspectos importantes de las fuerzas de van der Waals en un medio solvente:

i) como $h\nu >> k_BT$ entonces $w(r)_{\nu>0}$ (dispersión) > $w(r)_{\nu=0}$ (orientación e inducción)

ii) Las interacciones de van der Waals se reducen considerablemente en un medio. Por ejemplo, para dos moléculas no polares (n_1 = 1,5) en un medio solvente (n_3 = 1,4) w(r) se verá disminuido con respecto a w(r) en el espacio libre (donde n_3 = 1) en un factor de:

$$\frac{[(1,5)^2-1]^2[(1,5)^2+2]^{-3/2}}{[(1,5)^2-(1,4)^2]^2[(1,5)^2+2(1,4)^2]^{-3/2}} \approx 32$$

iii) Las fuerzas de dispersión entre moléculas desiguales pueden ser atractivas o repulsivas. Son repulsivas si $n_1>n_3>n_2$ o $n_2 > n_3 > n_1$.

iv) Las fuerzas de dispersión entre moléculas iguales siempre son atractivas debido a la simetría de la ecuación (101).

Notar que las ecuaciones anteriores proporcionan un criterio semicuantitativo para determinar cuándo dos líquidos serán o no miscibles. Hay una regla empírica que dice "igual disuelve igual".

Esto es evidente de (101) ya que si $n_1 - n_3 \rightarrow 0$, existe una atracción pequeña entre dos moléculas del soluto, es decir, tiende a permanecer en el solvente, por razones entrópicas.

Como (101) depende básicamente de la magnitud de $(n_1^2 - n_3^2)^2$, entonces es de esperar que dos líquidos sean miscibles si $(\eta_1^2 - \eta_3^2)^2 \approx 0$. Esto puede escribirse como:

$$\{[(\eta_1^2 - 1)^2]^{1/2} - [(\eta_3^2 - 1)^2]^{1/2}\}^2 \propto \{[(\alpha_{01}^2/a_1^6)^2]^{1/2} - [(\alpha_{02}^2/a_2^6)^2]^{1/2}\}^2$$

$$\therefore \quad w(r) \propto (U_1^{1/2} - U_2^{1/2})^2 \qquad (102)$$

donde U_1 y U_2 son las energías cohesivas o calores latentes de vaporización de los dos líquidos. Nota: esta derivación semicuantitativa es la base del “parámetro de solubilidad” de Hildebrand, δ:

$$\delta = (\bar{U}_l)^{1/2} \qquad (103)$$

donde $\bar{U}_l$ es la energía cohesiva molar del líquido. Se ha encontrado que si dos líquidos no polares tienen δ similares, es decir, $(\delta_1 - \delta_2)^2 \rightarrow 0$, entonces son miscibles y la mezcla binaria es casi ideal (pequeñas desviaciones a la ley de Raoult).

[Problema 9]

3
FUERZAS ENTRE PARTÍCULAS Y SUPERFICIES

7.- *contraste entre fuerzas intermoleculares, interpartículas e intersuperficies*

7.1.- Efectos de corto y largo alcance de una fuerza

En esta parte examinaremos las fuerzas físicas entre partículas y superficies. Aunque las fuerzas fundamentales involucradas son las mismas que las descritas en la primera parte (es decir, electrostáticas, van der Waals, hidratación, etc.), estas se manifiestan en forma muy diferente y conducen a nuevos aspectos cuando actúan entre partículas grandes o superficies extendidas.

Algunos conceptos unificadores en fuerzas intermoleculares e interpartículas

Las fuerzas que actúan entre partículas son las mismas que actúan entre moléculas, aunque se manifiestan en forma algo diferente. Para comenzar, nótese que para cualquier interacción entre moléculas A y B, la energía asociada es proporcional al producto de una propiedad P_A de A con otra P_B de B (masas, polarizabilidades, cargas, momentos dipolares, etc.). Para muchas de esas interacciones, podemos expresar las energías de unión de moléculas A y B como $W_{AA} = - P_A^2$ y $W_{BB} = - P_B^2$ para moléculas iguales, y $W_{AB} = - P_AP_B$ para moléculas diferentes.

Si consideramos a un líquido compuesto de cantidades iguales de moléculas de A y de B, la situación puede ser que las moléculas estén distribuidas al azar (III) o reunidas en grupos del mismo tipo (I y II):

```
A-A-A        B-B-B        A-B-A
| \ | / |    | \ | / |    | \ | / |
A-A-A        B-B-B        B-A-B
| / | \|     | / | \|     | / | \|
A-A-A        B-B-B        A-B-A
  I            II           III
```

La diferencia entre la energía del estado al azar o el asociado es igual al número de enlaces del mismo tipo que se rompen para dar el estado III. Este número en el diagrama anterior es n = 14 – 4 (que se mantienen) = 10. De modo que:

$\Delta W = W_{I,II} - W_{azar} = -n(P_A - P_B)^2$ (104)

Puesto que el término entre paréntesis es siempre positivo, las moléculas iguales siempre se atraen porque ΔW es siempre negativo. Notar que:

$\Delta W = -n\,(P_A^2 + P_B^2 - 2P_AP_B) = -n(W_{AA} + W_{BB} - 2W_{AB}) \propto -(\sqrt{U_A} - \sqrt{U_B})^2$ (105)

ya que - W_{ii} es aproximadamente proporcional a la energía de cohesión U_i. Esta relación es esencialmente la misma que se encontró antes para fuerzas de dispersión.

Algunas consecuencias de esto son que cuanto mayor sea ΔW, menos miscibles serán las sustancias A y B. Otra es que cuanto mayor sea n, también menos miscibles serán las sustancias, por lo que las macromoléculas tienden a ser inmiscibles entre si y con otras sustancias. Por otro lado, puesto que $\Delta W/n$ es el mismo para moléculas de A asociándose en un medio B, que para las de B asociándose en uno de A, se deduce que la atracción entre moléculas de una misma sustancia depende de la naturaleza del medio en el cual están asociándose.

Una excepción es el hecho de que las partículas cargadas tienen un signo de ΔW cambiado, por lo que se verá favorecido el estado disperso. La otra excepción es el caso de sustancias unidas por enlaces de hidrógeno, en las cuales la fuerza de los enlaces está expresada en forma más complicada que el visto en el proceso de arriba.

Un caso similar es el de dos superficies de sustancias A y B que se contactan. En este caso, la energía de cohesión es $2\gamma_A = W_{AA}$, y $2\gamma_B = W_{BB}$, donde γ_i es la tensión superficial[2] (o energía libre superficial) de i. W_{AB} es proporcional a la energía de adhesión entre las dos sustancias, y ΔW es proporcional a la energía libre interfacial γ_{AB}, por lo que:

$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - W_{AB}$ por unidad de área (106)

Tanto ésta como la relación anterior son ejemplos de leyes o relaciones de combinación, que son muy útiles para estimar datos cuando están disponibles los experimentales. Por ejemplo, comparando con la ecuación (105) puede verse que:

$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\sqrt{\gamma_A\gamma_B} = (\sqrt{\gamma_A} - \sqrt{\gamma_B})^2$ (107)

Supongamos ahora que las partículas de A y de B están en un medio C. En ese caso:

$\Delta W \propto -(P_A - P_C)(P_B - P_C)$ (108)

lo que significa que las partículas pueden atraerse o rechazarse, este último caso si P_C está entre P_A y P_B. Este mismo resultado se había obtenido cuando se estudiaron fuerzas de van der Waals entre moléculas.

Considérese ahora el caso de una partícula C sumergida en un medio A en el cual hay una interfase con otro medio diferente B, que es inmiscible con A. En este caso, se pueden analizar tres situaciones (V. Figura 22):

a) C es repelida por ambos lados de la interfase (desorción)
b) C es atraía por la interfase y permanece allí (adsorción)
c) C es atraída por una de las fases y repelida por la otra (engolfado)

[2] Otra notación para la tensión superficial es σ.

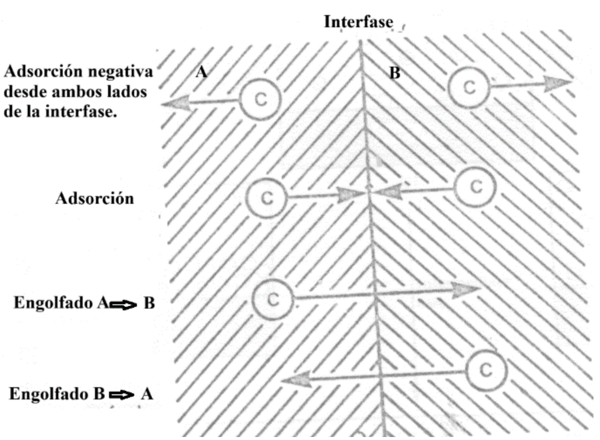


Figura 22: opciones de la interacción de una partícula C con dos medios mutuamente inmiscibles A y B.

Usando la ecuación 108, cuando la partícula va de la fase A a la B:

$$\mathbf{\Delta W_{A\to B} \propto -(P_C - P_A)(P_B - P_A)} \qquad \mathbf{(109)}$$

y cuando va de la B a la A:

$$\mathbf{\Delta W_{B\to A} \propto -(P_C - P_B)(P_A - P_B)} \qquad \mathbf{(110)}$$

de modo que el trabajo total de pasar la partícula a través de la interfase, desde B hacia A, es:

$$\Delta W_{B\to A,\ total} = \Delta W_{B\to A} - \Delta W_{A\to B} \propto (P_A - P_C)^2 - (P_B - P_C)^2 \propto \gamma_{BC} - \gamma_{AC} \quad (111)$$

de modo que si P_C está entre P_A y P_B, la partícula será atraída por la interfase y se producirá la adsorción. Si P_B está entre las otras dos, la partícula será repelida por B y atraída por A, siendo engolfada por este medio. Lo opuesto si P_A es el intermedio. Como no puede haber otra combinación de valores relativos de las P, entonces no es posible que una partícula sea repelida a la vez por los dos lados de la interfase.

Si una de las dos fases, por ejemplo, la A, es sólida, y tenemos del otro lado de la interfase una mezcla de moléculas de B y C, entonces en el caso de que P_C sea intermedia entre P_A y P_B, C será adsorbida por la interfase desplazando a las moléculas de B que se verán desorbidas. El caso inverso se producirá si P_B es el valor intermedio. Si P_A es el valor intermedio, ambos componentes (B y C) serán atraídos por la fase sólida, en forma no uniforme, formándose gotículas de fases B y C. Puede verse que al minimizar la energía libre superficial del sistema se obtienen las relaciones de Young y de Young-Dupré.

Como puede verse, aplicando en forma semicuantitativa las nociones obtenidas en sistemas de moléculas sueltas, puede llegarse a relaciones de interacciones entre masas mayores de moléculas, si bien en forma más bien gruesa.

Fuerzas de corto y largo alcance

Hay cuatro fuerzas distintas en la naturaleza: interacciones fuertes y débiles, que actúan entre partículas subatómicas elementales, como electrones, neutrones, protones,

etc., fuerzas gravitacionales, y interacciones electromagnéticas, que dan cuenta de fuerzas entre moléculas y entre partículas.

Interacciones gravitacionales

A corto alcance, afecta fenómenos que ocurren en la superficie de la Tierra: elevación capilar, ondulaciones y mareas, tamaño de los animales (mar vs. tierra, patas y alas); altura de la atmósfera.

A largo alcance, afecta fenómenos que ocurren en escala cosmológica: las órbitas de los planetas, la forma de las galaxias, la velocidad de expansión del universo.

Interacciones intermoleculares

Son electromagnéticas, e igualmente versátiles a corto y largo alcance. A corto alcance actúan a distancias iguales o cercanas al contacto molecular (< 1 nm). A largo alcance, son raramente importantes a distancias mayores que 100 nm.

Para átomos y moléculas, las fuerzas de van der Waals son importantes principalmente para moléculas en contacto ($w(\sigma) \sim 64w(2\sigma)$). Sólo las interacciones culómbicas son efectivamente de largo alcance, aunque son drásticamente reducidas en un medio dieléctrico.

Interacciones entre partículas

Las fuerzas entre partículas son del mismo tipo de las que existen entre moléculas. Sin embargo, una situación muy diferente ocurre porque todos los w(r) entre las moléculas de cada cuerpo son sumados y entonces se descubre que:

1) la energía de interacción es proporcional al tamaño (es decir, al radio) de las partículas y eso hace que la energía es mucho mayor que k_BT aún a distancias mayores o iguales que 100 nm.
2) Le energía y las fuerzas de interacción decaen más suavemente con la distancia.

La figura 23 muestra la relación entre la curva para moléculas y para partículas, con respecto al valor k_BT. En el caso de las partículas, debido a la altura de la barrera de potencial, éstas permanecen separadas aun cuando el estado termodinámico de equilibrio es el estado agregado.

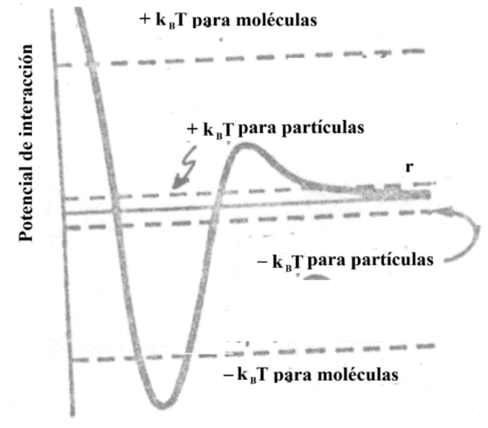


Figura 23: Las partículas permanecerán dispersas aun cuando el estado termodinámico de equilibrio es el estado agregado.

Estas características hacen a las interacciones entre cuerpos macroscópicos efectivamente de mucho mayor largo alcance que aquéllas entre moléculas aun cuando son los mismos tipos de fuerzas que operan en cada caso.

Además, si la ley de fuerza no es monotónica (no es puramente atractiva o puramente repulsiva) entonces todo tipo de comportamiento debe depender de la forma especifica de la dependencia de largo alcance de la interacción.

Potenciales de interacción entre cuerpos macroscópicos.

Aquí comparamos la fuerza del potencial de par w(r) entre dos moléculas con los w(r) entre

1) moléculas y superficies (cuerpo macroscópico)
2) partícula esférica y partícula esférica
3) partícula esférica y superficie plana
4) superficie plana y superficie plana

Interacción molécula - superficie

Suponer que w(r) entre dos átomos o pequeñas moléculas es puramente atractivo:

$$w(r) = -Cr^{-n} \qquad (112)$$

y suponemos aditividad:

$$W_1(D) = \sum_{j=2}^{n} w_{1j}(r) \qquad (113)$$

donde j = 1, 2,... son todas las moléculas o átomos de la superficie:

Estudiamos la interacción entre la molécula en O y las moléculas de la superficie de espesor y extensión infinitos[3] situado a la distancia D en la dirección z (V.Figura 24). Entonces:

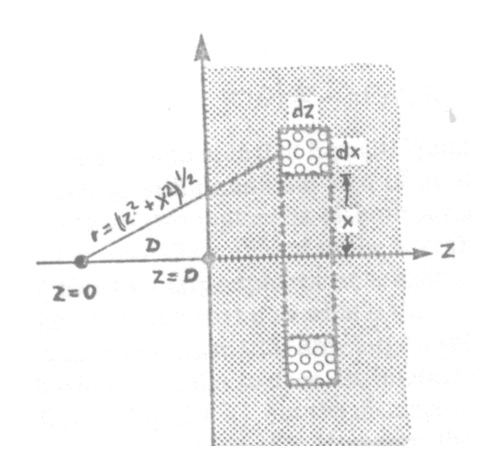


Figura 24: interacción entre una molécula a la distancia D de una superficie.

[3] La superficie en realidad no tiene por qué ser de superficie y espesor infinitos. Para una interacción entre una molécula y un cuerpo, un cm puede ser considerado infinito en comparación con el tamaño molecular y el alcance de las interacciones involucradas.

$w(r) = \int_z$(todas las fuerzas intermoleculares para z desde D hasta el infinito)

Consideremos un anillo diferencial con volumen dv = $2\pi xdxdz$, por lo que le número de moléculas en el anillo es de dn = $\rho 2\pi xdxdz$, donde ρ es el número de moléculas por unidad de volumen. Pero:

$$w(r) = -\frac{C}{r^n} = -\frac{C}{(x^2 + z^2)^{n/2}} \qquad (114)$$

Entonces,

$$W(D) = \int_{z=D}^{\infty}\int_{x=0}^{\infty} 2\pi\rho xdxdz\left[-\frac{C}{(x^2 + z^2)^{n/2}}\right] = -2\pi\rho C\int_{z=D}^{\infty}\int_{x=0}^{\infty}\frac{xdx}{(x^2 + z^2)^{n/2}}dz \qquad (115)$$

como al integrar en x, z es fijo, definimos $y^2 = x^2 + z^2$, ydy = xdx, cuando x = 0, $y = (z^2)^{1/2} = z$

$$W(D) = -2\pi\rho C\int_{z=D}^{\infty}\left[\int_{z}^{\infty}\frac{ydy}{y^n}\right]dz = -2\pi\rho C\int_{z=D}^{\infty}\left[\int_{z}^{\infty}y^{1-n}dy\right]dz = \frac{2\pi\rho C}{2-n}\int_{z=D}^{\infty}z^{2-n}dz = -\frac{2\pi\rho C}{(n-2)(n-3)}\frac{1}{D^{n-3}}$$

(116)

Para fuerzas de van der Waals, n = 6, por lo que

$$W(D) = -\frac{\pi\rho C}{6D^3} \qquad \text{(molécula-superficie plana) (117)}$$

$$\text{y } F(D) = dW/dD = -\frac{\pi\rho C}{2D^4} \qquad (118)$$

entonces, un potencial $1/r^6$ a nivel molecular produce un potencial macroscópico $(1/D^3)$ que depende de ρ.

$w(r) \sim r^{-6}$	$\rightarrow$	$w(r) \sim D^{-6}$
molécula- molécula		molécula – superficie

[Problema 10]

Interacción esfera – superficie

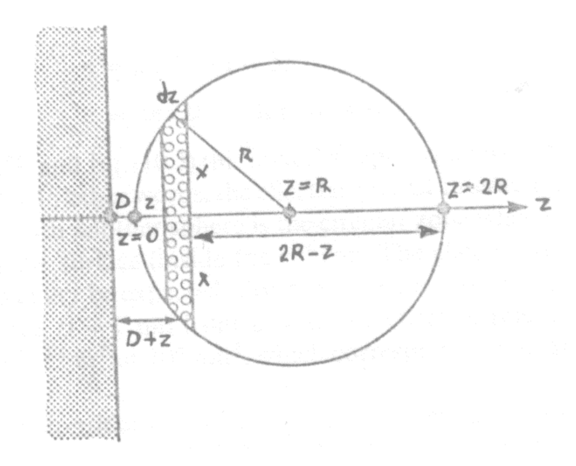


Figura 25: Interacción entre buna esfera y una superficie.

Ahora tenemos una superficie infinita en extensión y espesor, que interactúa con una esfera de radio R. (Figura 25). La superficie dista del punto más cercano de la esfera la distancia D, en la dirección z.

Para una sección de la esfera: $x^2 = (2R\text{-}z)z$

El volumen de la rodaja circular de espesor dz en x es

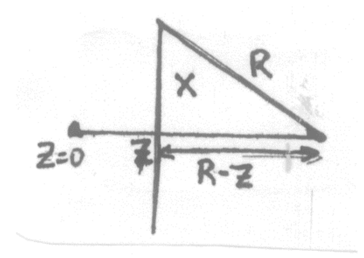


Figura 26: Distancia entre las moléculas de la rodaja y la superficie.

$$\pi x^2 dz = \pi(R\text{-}z)zdz$$

$$R^2 = x^2 + (R - z)^2 \Rightarrow R^2 = x^2 + R^2 - 2Rz + z^2 \Rightarrow x^2 = (2R\text{-}z)z$$

Todas las moléculas que están en la rodaja están a una distancia (D + z) de la superficie plana (Figura 26).

$$W(D) = \int_{z=0}^{z=2R} W(D+z).(\text{volumen}).\rho = -\int_{z=0}^{z=2R} \frac{\pi C\rho_1}{6(D+z)^3}\,\pi(2R\text{-}z)z\rho_2 dz \qquad (119)$$

⇑ usar ec. 117 — ⇑ número total de moléculas en la franja circular

$$W(D) = -\frac{\pi^2 C\rho_1\rho_2}{6}\int_0^{2R} \frac{z(2R)dz}{(D+z)^3} \qquad (120)$$

Caso (1): para R >> D (situación usual), con z pequeño (z << D)

$$W(D) = -\frac{\pi^2 C\rho_1\rho_2}{6}\int_0^{\infty}\frac{z(2R)dz}{(D+z)^3} = -\frac{\pi^2 C\rho_1\rho_2 R}{6D} \quad (121)$$

Para moléculas idénticas en la esfera y la superficie:

$$W(D) = -\frac{\pi^2 C\rho^2 R}{6D} \quad (122)$$

Notar que w(D) es proporcional al radio de la esfera y que decae con D^{-1}. (mucho mas suavemente que r^{-6} para w(r) entre dos moléculas).

Caso (2) Para D >> R y D + z ≈ D

$$W(D) = -\frac{\pi^2 C\rho_1\rho_2}{6}\int_0^{2R}\frac{z(2R-z)dz}{(D+z)^3} = -\frac{\pi C\rho_1}{6D}\left(\frac{4\pi\rho_2 R^3}{3}\right) \quad (123)$$

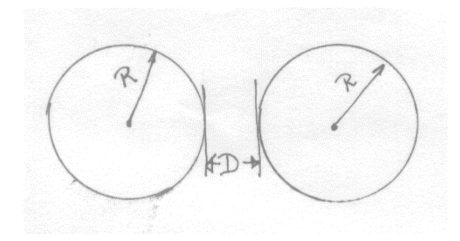
Para moléculas idénticas, $\rho_1 = \rho_2$:

$$W(D) = -\frac{\pi C\rho}{6D}\left(\frac{4\pi\rho R^3}{3}\right) \quad (124)$$

Los términos entre paréntesis representan el número de moléculas totales en la esfera.

Interacción esfera – esfera

Para dos esferas de radio idéntico R, cuyas superficies están separadas por una pequeña distancia (R >> D)



$$W(D) = -\frac{\pi^2 C\rho^2 R}{12D} \quad (125)$$

Mientras que para dos esferas muy separadas R << D), w(D) ~ D^{-6} igual que para dos moléculas (w(r) ~ r^{-6}).

Interacciones superficie – superficie

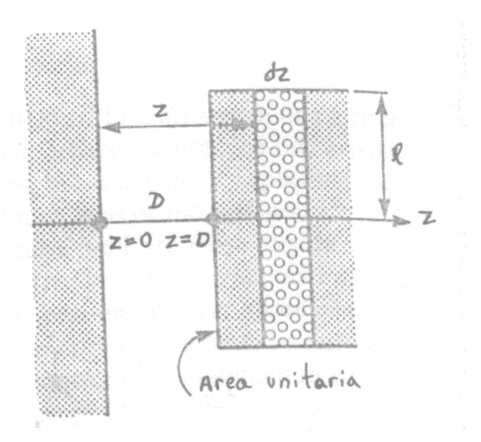


Figura 27: Interacción entre dos superficies infinitas.

Para dos superficies infinitas, w(D) = ∞. Entonces, tenemos que considerar la energía de interacción por unidad de área entre dos superficies separadas por una distancia D. (Figura 27) Considérese una lámina elemental infinitesimalmente delgada de espesor dz, que tiene un volumen Adz.

Recordemos que la interacción entre una molécula y una superficie plana es:

$$W(D) = -\frac{2\pi\rho C}{(n-2)(n-3)}\frac{1}{D^{n-3}} = -\frac{\pi\rho C}{6D^3} \quad \text{(molécula-superficie plana) (126)}$$

Entonces el elemento de volumen de la lámina de material 2 contiene dn = ρ_2Adz moléculas y entonces:

$$W(D) = -\frac{2\pi\rho_1 C}{(n-2)(n-3)}\rho_2\int_D^{\infty}\frac{dz}{z^{n-3}} = -\frac{2\pi C\rho_1\rho_2}{(n-2)(n-3)(n-4)}\cdot\frac{1}{D^{n-4}} \qquad (127)$$

Para n = 6 se obtiene:

$$W(D)_{sup\text{-}sup} = -\frac{\pi C\rho_1\rho_2}{6}\int_D^{\infty}\frac{dz}{z^3} = -\frac{\pi C\rho_1\rho_2}{12D^2} \quad \text{(por unidad de área)} \qquad (128)$$

Resumen de fuerzas entre partículas

1.- Superficie plana – molécula

$$W(D) = -\frac{\pi\rho C}{6D^3} \qquad (126)$$

2.- Superficie plana – esfera

$$W(D) = -\frac{\pi^2 C\rho^2 R}{6D} \qquad (122)$$

3.- Superficie plana – superficie plana

$$W(D)_{\text{por unidad de área}} = -\frac{\pi C\rho_1\rho_2}{12D^2} \qquad (128)$$

4.- esfera- esfera (R >> D)

$$W(D) = -\frac{\pi^2 C\rho^2 R}{12D} \qquad (129)$$

Notar que el potencial entre plano – plano es diferente al potencial entre esfera – esfera a $R \rightarrow 0$. Sin embargo, la fuerza entre una esfera y una superficie plana:

$$F(D)\big|_{\text{esfera-plano}} = -\frac{\partial W(D)}{\partial D} = -\frac{\pi^2 C\rho^2 R}{6D^2} = +2\pi R W(D)\big|_{\text{plano-plano}} \qquad (130)$$

Este es un resultado general denominado ***Aproximación de Derjaguin***.

Interacciones entre cuerpos grandes comparados con las distancias que hay entre moléculas

Para dos cuerpos macroscópicos, w(D) en general decae mucho más lentamente con D que w(r) para moléculas

$w(D) \sim 1/D$ para esferas
$w(D) \sim 1/D^2$ para superficies planas
} vs. $w(r) \sim 1/r^6$ para moléculas

La magnitud de w(D) >> w(r) y aumenta con R. ¿Cuán grande debe ser la partícula para que w(D) >> w(r)? ¿Se cumple este efecto para moléculas grandes o sólo para partículas grandes?

Comparemos w(D) para molécula- superficie plana en contacto con w(D) para esfera – superficie plana en contacto.

Molécula – superficie plana en contacto

$D = \sigma$ (diámetro molecular)

$\rho \sim \sigma^{-3} = \sqrt{2}/\sigma^3$ para sólido estrechamente empaquetado, $\therefore w(D) = -\frac{\pi C\rho}{6D^3} = -\frac{\pi C\sqrt{2}}{6}\frac{1}{\sigma^3}\frac{1}{D^3}$

(131)

En contacto

$$W(D=\sigma) = -\frac{\pi C\sqrt{2}}{6}\frac{1}{\sigma^3} \approx -0{,}8C/\sigma^3 \qquad (132)$$

Mientas que para molécula- molécula en contacto $w(r = \sigma) = -C/\sigma^6$, es decir, son del mismo orden de magnitud.

Esfera de radio $R = \sigma/2$ (dimensiones atómicas) – pared en contacto

$$W(D) = -\frac{\pi^2 C \rho^2 R}{6D} = -\frac{\pi^2 C}{2}\left(\frac{\sqrt{2}}{\sigma^3}\right)^2 \frac{\sigma}{2} \cdot \frac{1}{D} = -\frac{\pi^2 C}{6} \cdot \frac{1}{\sigma^5 D} \qquad (133)$$

En contacto:

$$W(D=\sigma) = -\frac{\pi^2 C}{6\sigma^6} \approx -\frac{1{,}6C}{\sigma^6} \qquad (134)$$

Esfera (σ = R/2) – esfera (σ = R/2) en contacto:

$$W(D=\sigma) = -\frac{\pi^2 C}{12\sigma^6} \approx -\frac{0{,}8C}{\sigma^6} \qquad (135)$$

Es decir, el mismo orden de magnitud que w(σ)

Para esfera grande (R > σ)

Esfera- pared

$$W(D) = -\frac{\pi^2 C \rho^2 R}{6D} \qquad (136)$$

En contacto: ρ^2 ↓

$$W(D=\sigma) = -\frac{\pi^2 C(2R)(2/\sigma^6)}{12D} \approx -\frac{1{,}6C}{\sigma^6}(2R/\sigma) \qquad (137)$$

O sea, ¡w(σ) aumenta linealmente con R!

Entonces, si la molécula es mayor que 1 o 2 diámetros atómicos (r ~ 0,5 nm), su tamaño debe tomarse en cuenta (es decir, las interacciones de London son mayores que entre simples átomos). **Ver tabla X**.

Tabla X

Intensidad de la interacción de dispersión entre partículas esféricas no polares

Moléculas interactuantes	Diámetro molecular σ (nm)	Polarizabilidad $\alpha_0/4\pi\varepsilon_0$ (10^{-30} m^3)	Potencial de ionización $I = h\nu$ (eV)	$3\alpha_0 h\nu_1/4(4\pi\varepsilon_0)^2$ (10^{-79} Jm^6) Teórico	$3\alpha_0 h\nu_1/4(4\pi\varepsilon_0)^2$ (10^{-79} Jm^6) De la ley de los gases	Energía cohesiva molar U ($kJmol^{-1}$) Teórico	Energía cohesiva molar U ($kJmol^{-1}$) Medido (aprox.) $L_m + L_v$	Punto de ebullición T_B (K) Medido	Punto de ebullición T_B (K) $\frac{3\alpha_0 h\nu_1}{4(4\pi\varepsilon_0)^2\sigma^6}$
Ne-Ne	0,308	0,39	21,6	3,9	3,8	2,0	2,1	27	22
Ar-Ar	0,376	1,63	15,8	50	45	7,7	7,7	87	85
CH_4-CH_4	0,400	2,60	12,6	102	101	10,9	9,8	112	121
Xe-Xe	0,432	4,01	12,1	233	225	15,6	14,9	165	173
CCl_4-CCl_4	0,550	10,5	11,5	1520	2960	23,9	32,6	350	265

Conclusión: mientras que para átomos o moléculas pequeñas, la energía de interacción al contacto no tiene dependencia explícita en tamaño, la energía de interacción de partículas mayores en contacto aumenta linealmente con su tamaño (radio).

Efecto de la geometría sobre las fuerzas. La aproximación de Derjaguin

Hasta ahora hemos trabajado principalmente con ***energías*** (en lugar de ***fuerzas***) de interacción. El motivo es que la mayor parte de los datos experimentales de interacciones intermoleculares son termodinámicamente más fácilmente entendidos en términos de energías de interacción. Sin embargo, es más fácil medir fuerzas entre cuerpos macroscópicos que energías de interacción. Las geometrías más usualmente encontradas en la práctica son de superficies planas y de esferas. Usualmente es más fácil deducir ecuaciones para el potencial de interacción entre dos superficies planas que entre dos superficies curvas. Lo deseable es relacionar F(D) para un sistema esfera- esfera con w(D) para un sistema plano – plano. En la sección anterior demostramos que para interacciones intermoleculares atractivas y aditivas, $w(r) = - Cr^{-n}$. Vimos que:

$$F(D)\big|_{esfera} = 2\pi R.W(D)_{pared} \qquad (138)$$

Ahora demostraremos que (7-9) es válida para cualquier tipo de ley de fuerza.

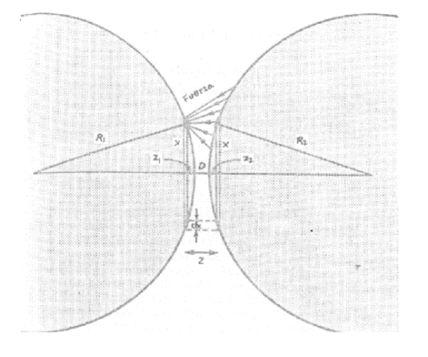
Considérense dos esferas grandes (R_1 y R_2) situadas a una distancia D una de la otra. Supóngase que $R_1 >> D$ y $R_2 >> D$.

La aproximación de Derjaguin consiste en que si R_1 y $R_2 >> D$, entonces la geometría se puede considerar como una serie de discos planos de área $2\pi xdx$ que interaccionan como platos planos (Figura 28) . La fuerza neta en la dirección z es (con z máximo = $D + 2R_1 + 2R_2$):

$$F_s(D) = \int (\text{área})(\text{fuerza/área}) =$$

$$F_s(D) = \int_{z=D}^{z = D+2R1+2R2} (\text{área})F_p(z) = \int_{z=D}^{\infty} (2\pi xdx)F_p(z) \qquad (139)$$

↑ Fuerza normal por unidad de área entre platos planos



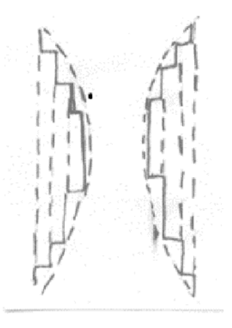


Figura 28: Interacción entre besferas.

Ahora:

$z = D + z_1 + z_2$ = distancia entre platos (140)

Además:

$$\left.\begin{aligned}(2R_1 - z_1)z_1 = x^2\\ (2R_2 - z_2)z_2 = x^2\end{aligned}\right\} x^2 \approx 2R_1 z_1 = 2R_2 z_2 \qquad (141)$$

$$\therefore\ z = D_1 + \frac{x^2}{2R_1} + \frac{x^2}{2R_2} + = D1 + \frac{x^2}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \qquad (142)$$

$$y\ \ dz = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)xdx$$

Entonces

$$F_s(D) \approx 2\pi \int_{z=D}^{\infty} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^{-1} F_p(z)dz = 2\pi\left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}\right) \int_{z=D}^{\infty} F_p(z)dz \qquad (143)$$

$$F_p(z) = -\partial W_p(z)/\partial z$$

$$\therefore\ \ F_s(D) \approx 2\pi\left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}\right)W_p(D) \qquad (144)$$

ya que $W_p(\infty) \rightarrow 0$.

Entonces, la fuerza entre esferas desiguales es proporcional a $W_p(D)$. Notar que no especificamos el tipo de potencial $w_p(D)$. La ecuación (144) es válida para cualquier tipo de potencial de interacción. Notar lo siguiente:

1) Si $R_2 >> R_1$ entonces $F(D)|_{s\text{-}s}$ da $2\pi R_1 w(D)|_{p\text{-}p} = F(D)|_{s\text{-}p}$

Es decir, es el caso límite para una esfera cerca de un plano.

2) Si $R_2 = R_1 = R$ entonces $F(D)|_{s\text{-}s} = \pi R w(D)|_{p\text{-}p} = \frac{F(D)|_{s\text{-}p}}{2}$

3)Para dos esferas en contacto ($D = \sigma$), la fuerza de adhesión entre superficies es:

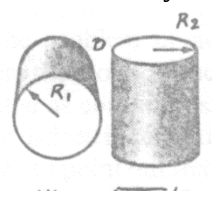
$$F(\sigma) = F_{adhesión} = 2\pi\left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}\right)W_p(\sigma) = 4\pi\left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}\right)\gamma \qquad (145)$$

$F_{adhesión}$ ↑ Fuerza de adhesión entre superficies

$W_p(\sigma)$ ↑ $= 2\gamma$ ↑ Energía libre superficial por unidad de área

Donde $w(\sigma) = 2\gamma$, siendo γ la energía libre superficial por unidad de área (tensión interfacial).

3) Finalmente, para dos cilindros de radios R_1 y R_2 cruzados a ángulo recto:



$$F(D)_{cil.-cil.} = 2\pi\sqrt{R_1R_2}W(D)_{plano-plano} \qquad (146)$$

Entonces, la fórmula aproximada de Derjaguin indica que la naturaleza de las fuerzas depende de la curvatura: esto produce un comportamiento "anómalo" (¡no esperado *a priori*!). Por ejemplo, fuerzas atractivas para esferas pueden volverse repulsivas para platos. (ver F**igura 29**)

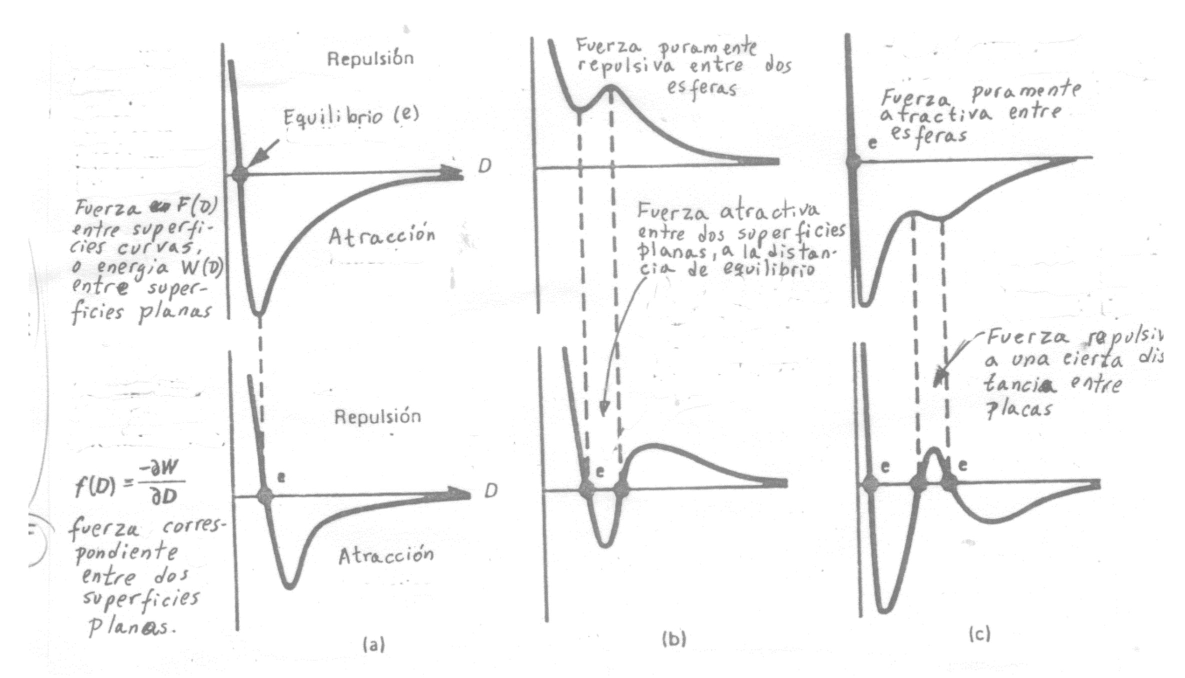


Figura 29: fila superior: leyes de fuerza entre dos superficies curvadas (ej: partículas esféricas). Fila inferior: ley de fuerza correspondiente entre dos superficies planas.

[Problema 11]

Mediciones experimentales de fuerzas intermoleculares y superficiales.

Existe una gran variedad de métodos para medir fuerzas intermoleculares y superficiales. Esto se debe a que casi cualquier medición en la categoría > 10 eV, es de alguna forma una medida de fuerzas intermoleculares.

1) Datos termodinámicos de gases, líquidos y sólidos (p. ej., datos PVT, puntos de ebullición, $\Delta H_{vaporización}$, etc.) proporciona información de potenciales atractivos de corto alcance entre moléculas.
2) Las isotermas de adsorción dan información de la interacción de moléculas con superficies.
3) Datos físicos de gases, líquidos y sólidos (dispersión de rayos X o neutrones, viscosidad, difusión, RMN, etc.) proporcionan información de interacciones

de corto alcance entre moléculas, especialmente repulsivas, que dan origen a la forma y tamaño molecular.

4) Diagramas de fase, distribución, miscibilidad, presión osmótica, etc. de mezclas líquidas proporciona información acerca de interacciones soluto – solvente y soluto – soluto.
5) Experimentos de separación de partículas proporcionan información sobre fuerzas de adhesión entre partículas y energías de adhesión de superficies sólidas en contacto.
6) Mediciones de ángulo de contacto, tensión superficial, etc., dan información de energía de adhesión líquido – líquido y líquido – sólido.
7) Estudios de coagulación en dispersiones coloidales proporcionan información de la interacción de fuerzas atractivas y repulsivas entre partículas en un medio solvente.
8) Separaciones interpartículas dinámicas y movimiento en líquidos pueden medirse usando SAXS, SANS, QLS, NMR.
9) Mediciones directas de fuerzas superficiales o intermoleculares:
    - Aparato de medición de fuerzas superficiales (Israelachvili): mide fuerzas entre superficies separados unos pocos Ångströms.
    - Microscopio de fuerza atómica: mide fuerzas entre átomos utilizando una punta muy fina que barre una superficie (radio de la punta del orden de 1 nm)
    - Microscopio de reflexión interna total: aplica una fuerza repulsiva (usualmente electrostática) para mantener a una partícula coloidal a una distancia D_0, en el equilibrio de una superficie.

4

8.-FUERZAS DE VAN DER WAALS ENTRE SUPERFICIES

La constante de Hamaker

Las fuerzas de van der Waals juegan un papel muy importante en todos los fenómenos que involucran fuerzas intermoleculares. No son tan fuertes como las fuerzas culómbicas o de enlace de hidrógeno, pero siempre están presentes. En líquidos, las tres fuerzas más importantes son las de van der Waals, las electrostáticas y las estéricas (sólo a distancias menores de 1 a 3 nm las fuerzas de solvatación y otras fuerzas estéricas se tornan importantes).

Deduciremos las energías de interacción en el vacío para un par de cuerpos con diferentes geometrías. Suponemos que las interacciones son no retardadas y aditivas. Entonces, se suman (integran) los w(r) de todos los átomos en un cuerpo con todos los átomos en el otro cuerpo para obtener el potencial de interacción de dos cuerpos, W(D). Los resultados se ven en la **Figura 30** en términos de la constante de Hamaker A:

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \qquad (147)$$

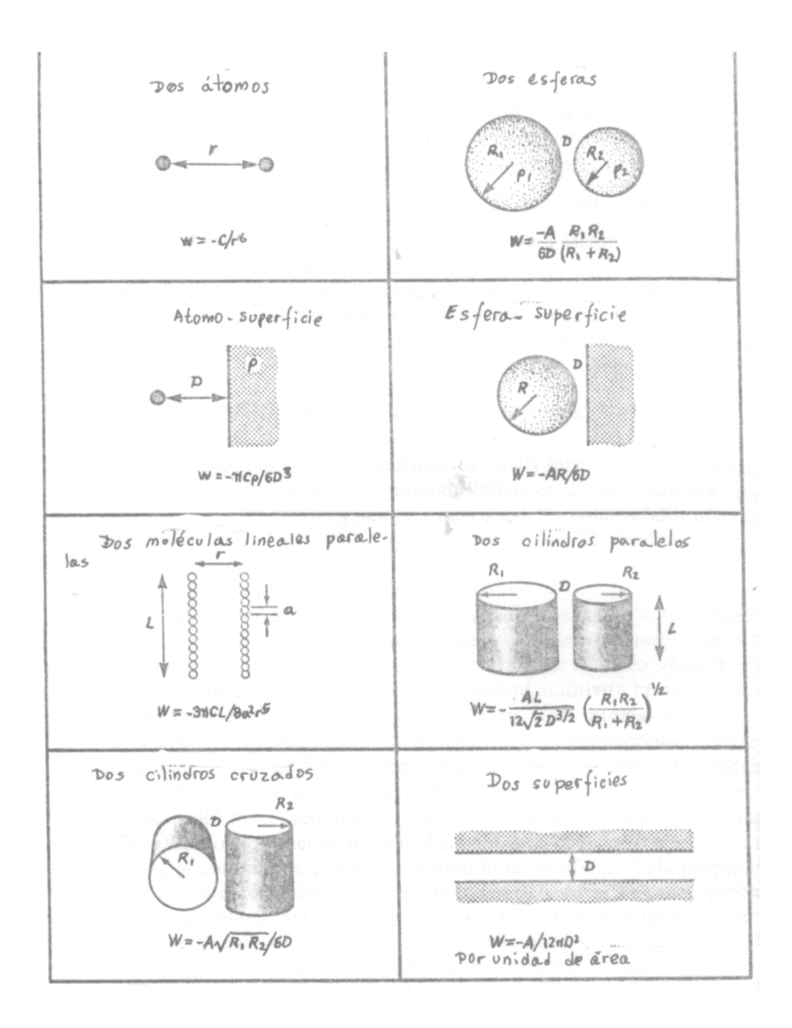


Figura 30: leyes de fuerza para diferentes geometrías en función de la constante de Hamaker.

En este caso,

$$W(D) = A\, f(\text{dimensiones y forma de las partículas, D}) \qquad (149)$$

Así, por ejemplo,

2 esferas:

$$W(D) = -\frac{A}{6D}\cdot\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \qquad (150)$$

2 platos

$$W(D) = -\frac{A}{12\pi}\cdot\frac{1}{D^2} \qquad (151)$$

Más adelante probaremos que (149) es válida aún cuando las fuerzas de van der Waals están retardadas. Todo lo que cambia es el valor de A.

En el caso no retardado, $A \approx 10^{-19}$ J siempre (interacciones en el vacío) ¿Por qué?

$$w(r)_{vdW} = -\frac{C}{r^6} \sim \frac{3\alpha_{01}\alpha_{02}h\nu_1\nu_2}{(\nu_1+\nu_2)r^6} \quad \therefore\ w(r)_{vdW} \sim \alpha^2 \qquad C \sim \alpha^2$$

pero $\alpha/4\pi\varepsilon_0 = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{3v}{4\pi} \quad \therefore\ \alpha \sim v \approx 1/\rho$

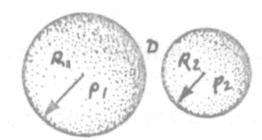
y como

$$A \sim C\rho^2 \sim \alpha^2(1/\alpha^2) \rightarrow \underline{\text{constante}}$$

de hecho:

Sustancia	$Cx10^{79}$ (Jm^6) $Ax10^{14}$ (J)	$\rho x10^{-28}$	(m_{-3})
Hidrocarburo (por grupo CH_2)	50	3,3	0,5
CCl_4	1500	0,6	0,5
H_2O	140	3,3	1,5

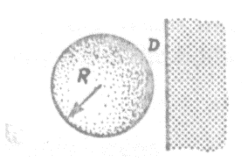
La Figura 31 muestra la Dependencia con la distancia de la energía potencial no retardada entre pares de superficies sólidas de varias geometrías.



Dos esferas de diferente radio

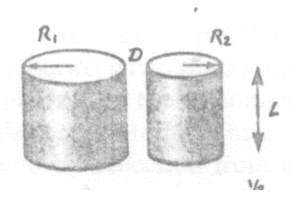
$$V_A = -\frac{A}{6D}\left(\frac{R_1R_2}{a_1 + a_2}\right) \qquad V_A = -\frac{16AR_1^3R_1^3/D^6}{9}$$

Esfera y placa de espesor semi infinito



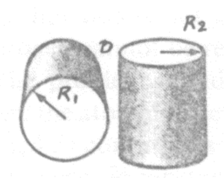
$$V_A = -\frac{AR}{6D}\left(1 + \frac{D}{2R + D} + \ldots\right) \qquad V_A \propto -1/D^3$$

Cilindros paralelos



$$V_A = -\left(\frac{R_1R_2}{R_1 + R_2}\right)^{1/2} \frac{A}{12\sqrt{2}D^{3/2}} \qquad V_A \propto -\text{longitud}/D^5$$

(por unidad de longitud)



$V_A = - A(R_1R_2)^{1/2}/6D$	$V_A = - A/12\pi D^2$
cilindros cruzados	(por unidad de área)

Figura 43: Dependencia con la distancia de la energía potencial no retardada entre pares de superficies sólidas de varias geometrías. La interacción retardada tiene una dependencia con la distancia 1/H veces y la constante de proporcionalidad entonces cambia. En algunos casos el proceso de integración resultados bastante problemáticos que no han sido incluidos. Mahanty y Ninham (1976) dicen que en muchos casos es preferible hacer una integración sobre el volumen de las partículas mediante métodos numéricos en lugar de hallar representaciones analíticas que son complicadas

Los valores de A son similares aún cuando los medios están compuestos de moléculas con diferente polarizabilidad y tamaño.

La constante de Hamaker para la mayor parte de las sustancias es del orden de $(0,4 – 4)x10^{-19}$ J. De hecho, todoas tienen valores de 10^{-20} a 10^{-19} J.

Fuerzas de van der Waals en el vacío:

$A = 10^{-19}$ J

Dos esferas con radio 1 cm: $W(D) = - AR/12D$ $\quad F(D) = -AR/12D^2$

D (nm)	F(D) (N)	W(D) (J)
0,2	$2x10^{-3}$	
10	10^{-6}	10^{-14} ($\approx 2x10^6\ k_BT$)

Dos placas $\quad F(D) = - A/6\pi D^3$

D (nm)	F(D)/ unidad de área
0,2 (en contacto)	$7x10^{-14}\ J/(nm)^3 = 7x10^8\ N/m^2 \approx 7000$ atm
1	56 atm
10	0,05 atm

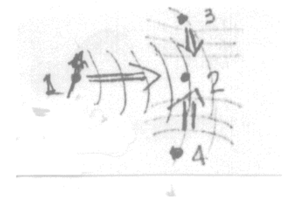
[Problema 12]

La teoría de Lifshitz de fuerzas de van der Waals

En la definición de la constante de Hamaker (ec. 147) está inherente la suposición de la aditividad de las w(r) entre pares de moléculas que forman los cuerpos. Esta suposición ignora la influencia de los átomos vecinos en w(r).

<u>(a) Influencia de los átomos cercanos:</u>

La polarizabilidad efectiva de un átomo (o molécula) puede cambiar.
Si un tercer átomo (3) está presente, la interacción de dispersión entre átomos 1 y 2 es modificada por la reflexión del dipolo inducido en el átomo 3 (Figura 32):



dipolo instantáneo

Figura 32: Reflexiones múltiples

(b) Fuerzas de dispersión retardadas: son las interacciones entre dipolos a distancias mayores. En medios rarificados (gases) estos efectos son pequeños. Los efectos son importantes en interacciones en fases condensadas. Además, la suposición de aditividad no puede ser directamente extendida para cuerpos interactuantes en un medio.

El problema de aditividad es completamente evitado en la teoría de Lifshits, donde la estructura atómica es ignorada y las fuerzas entre cuerpos grandes, considerados como un medio continuo, son deducidos en términos de propiedades macroscópicas (constante dieléctrica, índice de refracción, etc.)
Nota: los aspectos geométricos de W(D) son exactamente iguales, lo único que cambia es la forma de calcular A.

La teoría original de Lifshitz requiere un entendimiento profundo de la teoría de mecánica ondulatoria y es complicada, por lo que se suele preferir el enfoque aditivo de Hamaker. Dos décadas después, Ninham, Parsegian y otros demostraron que las ecuaciones especiales de la teoría de Lifschitz se pueden deducir usando técnicas teóricas mucho mas sencillas de aditividad modificada.

Recordemos que las interacciones de van der Waals son esencialmente electrostáticas, originadas por el campo eléctrico del dipolo de un átomo “reflejado hacia atrás” por un segundo átomo que ha sido polarizado por ese campo eléctrico. Analizaremos primero ese campo reflejado cuando el segundo átomo es reemplazado por una superficie y el primero por una carga (Figura 33).

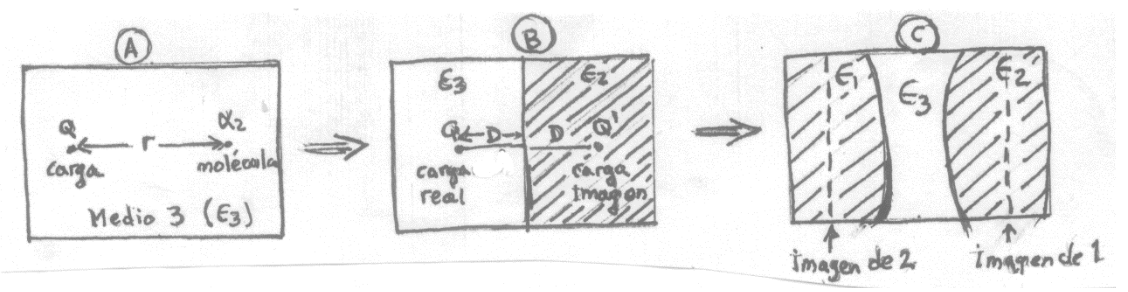


Figura 33: Campo reflejado por una superficie.

Entonces, w(r) entre una carga y una molécula (1) (caso A):

$$w(r) = -\frac{C}{r^n} = -\frac{Q^2\alpha_2}{2(4\pi\varepsilon_3\varepsilon_0)^2 r^4} \qquad (52)$$

(n = 4)

donde α_2 es la polarizabilidad en exceso de la molécula 2 en el medio 3.

Si reemplazamos a la molécula 2 por un medio (caso B), la interacción entre la carga en el medio 3 y la superficie del medio 2 puede obtenerse por el método de aditividad. En el capítulo anterior, calculamos W(D) para interacción entre una molécula y una superficie, cuyo resultado fue:

$$w(D) = -\frac{2\pi C\rho}{(n-2)(n-3)} \cdot \frac{1}{D^{n-3}} = -\frac{2\pi C\rho_2}{(4-2)(4-3)D^{4-3}} = -\frac{\pi\rho_2}{D}\left[\frac{Q^2\alpha_2}{2(4\pi\varepsilon_3\varepsilon_0)^2}\right] \quad (153)$$

$$w(D) = -\frac{\pi Q^2\rho_2\alpha_2}{2(4\pi\varepsilon_3\varepsilon_0)^2 D} \quad (154)$$

Por otro lado, es bien sabido que una carga Q en un medio con ε_3 actuando a una distancia D de una superficie de otro medio con ε_2 (caso B), experimenta un campo "reflejado" desde esta superficie como si viniera de una carga "imagen" Q´ dada por:

$$Q' = -Q\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} \quad (155)$$

Localizada a una distancia D del otro lado de la superficie (en el medio 2). Para la interacción entre las dos cargas separadas a una distancia 2D:

$$W(R) = \frac{Q_1Q_2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0(\underset{\uparrow\, r}{2D})} \quad \therefore\ W(D) = \frac{1}{2}W(2D) = \frac{1}{2} \cdot \frac{QQ'}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0(2D)} \quad (156)$$

Considerando (155) y (156):

$$W(D) = -\frac{Q^2}{4(4\pi\varepsilon_3\varepsilon_0)D}\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} = -\frac{\pi Q^2\rho_2\alpha_2}{2(4\pi\varepsilon_3\varepsilon_0)^2 D} \quad (157)$$

De donde se obtiene el importante resultado:

$$\rho_2\alpha_2 = 2\varepsilon_3\varepsilon_0\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} \quad (158)$$

que es la polarizabilidad en exceso por unidad de volumen de un medio dieléctrico 2 en uno medio 3. La ecuación 158 es un resultado muy importante ya que da la polarizabilidad en exceso en masa de un medio dieléctrico planar 2 en un medio 3, en términos de propiedades macroscópicas de los medios. Las correcciones se hacen en la expresión de C en la constante de Hamaker:

$$A = \pi^2 C\rho_1\rho_2 \quad (159)$$

Mediante las ecuaciones de McLachlan y la teoría de Lifshitz, la constante de Hamaker para la interacción de dos medios 1 y 2 a través de un tercer medio 3 (caso C) puede ahora expresarse en términos de la ecuación de McLachlan como:

$$A = \pi^2 C\rho_1\rho_2 = \frac{6\pi^2 k_B T\rho_1\rho_2}{(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2} \sum_{n=1,2}^{\infty} \left[\frac{1}{2}\cdot\frac{\alpha_1(0)\alpha_2(0)}{\varepsilon_3^2(0)} + \frac{\alpha_1(i\nu_n)\alpha_2(i\nu_n)}{\varepsilon_3^2(i\nu_n)} \right] =$$

$$= \frac{3k_B T}{2} \sum \left[\frac{1}{2}\cdot\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}\right)\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}\right) + \left(\frac{\varepsilon_1(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_1(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)}\right)\left(\frac{\varepsilon_2(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_2(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)}\right) \right] \quad (160)$$

Reemplazando la sumatoria por una integral, como se hizo para moléculas, se obtiene la expresión para calcular la constante de Hamaker de acuerdo con la teoría de Lifshitz:

$$A \approx \underbrace{\overbrace{\frac{3k_B T}{4}\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}\right)\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}\right)}^{A_{\nu=0}}}_{\text{Keesom + Debye}} + \underbrace{\overbrace{\frac{3h}{4\pi}\int_{\nu_1}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon_1(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_1(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)}\right)\left(\frac{\varepsilon_2(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_2(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)}\right)d\nu}^{A_{\nu>0}}}_{\text{London}} \quad (161)$$

donde ε_j es la constante dieléctrica estática del medio i, $\varepsilon(i\nu_n)$ son los valores de ε a frecuencias imaginarias, y $\nu_n = (2\pi k_B T/h)n = 4x10^{13} n\ s^{-1}$ a 300 K.

Las ecuaciones (162) y (161) no son exactas porque sólo son primeros términos de una serie infinita para una constante de Hamaker no retardada (la precisión es de ± 5 %).

Cálculo de la constante de Hamaker con la teoría de Lifshtiz.

Para obtener A para cualquier sistema necesitamos saber como varía $\varepsilon = \varepsilon(\nu)$, con lo cual podremos integrar (161) para obtener A. La permitividad dieléctrica de un medio varía con la frecuencia en forma muy similar a como lo hace la polarizabilidad de un átomo.

Examinemos la respuesta de un electrón asociado a una carga eléctrica positiva.

Entonces para un campo eléctrico fluctuante, E(t), es de esperarse que

$$u_{ind}(t) = \alpha(\omega)E(t)$$

Donde $\alpha(\omega)$ es una propiedad del material dependiente de la frecuencia ($\omega \propto 1/t$). Ahora si

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} \qquad \omega = 2\pi\nu$$

$$u_{ind}(t) = \alpha(\omega)E_0 e^{-i\omega t}$$

Necesitamos un modelo físico para obtener $\alpha(\omega)$. Consideremos un oscilador como el de la Figura 34:



Figura 34: Modelo de oscilador.

Entonces, la ecuación de movimiento del electrón es:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + k(x - x_0) = \text{fuerza} = eE_0e^{-i\omega t} \qquad (162)$$

Sea $y = x - x_0 = Ae^{-i\omega t}$

Entonces (162) se transforma en

$$my'' + ky = eE_0e^{-i\omega t} \Rightarrow -\omega mA + Ak = eE_0$$

$$\therefore\ A = \frac{eE_0}{k - \omega^2 m} = \frac{(e/m)E_0}{(k/m - \omega^2)} = \frac{(e/m)E_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \qquad (163)$$

$\uparrow$ $= k/m$

De donde

$$y = \frac{(e/m)E_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)}e^{-i\omega t} = \frac{(e/m)E(t)}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \qquad (164)$$

Entonces

$$u_{ind} = ey = \frac{(e/m)E_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)}e^{-i\omega t} = \alpha E \Rightarrow \alpha(\omega) = \frac{e^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \qquad (165)$$

donde ω_0 es una frecuencia de resonancia = $\omega_1 = 2\pi\nu_1$, siendo $\nu_1 = 3\text{x}10^{15}\ s^{-1}$ (absorción electrónica, en la región UV)
Entonces:

$$\alpha(\omega) = \frac{\text{constante}}{[1 + (\omega/\omega_1)^2]} = \frac{\text{constante}}{1 + (\omega/\omega_1)^2} \quad \text{(von Hippel, 1958) (166)}$$

Como las ε se originan de valores de α, entonces la variación de α y ε con ν_n debe ser muy similar.

Entonces $\varepsilon(\nu)$ y $\varepsilon(i\nu)$ pueden ser representados por (Mahonty y Ninham, 1976)

$$\varepsilon(\nu) = 1 + \frac{a}{(1 - i\nu/\nu_{rot})} + \frac{b}{[1 - (\nu/\nu_e)^2]} \qquad (167)$$

Donde a y b son constantes. Pero $\nu_{rot} \approx 10^{11}\ s^{-1}$ (microondas) y $\nu_e \approx 3\text{x}10^{15}\ s^{-1}$ (UV)
Para $\nu = 0$, $\varepsilon(0) = 1 + a + b$ es la constante dieléctrica o permitividad eléctrica estática.

Para $\nu = \nu_{visible}$, $\varepsilon(\nu_{visible}) = \eta^2 = 1 + \underbrace{\frac{a}{(1 - \nu_{vis}/\nu_{rot})}}_{\to 0} + \underbrace{\frac{b}{[1 - (\nu_{vis}/\nu_e)^2]}}_{\to 0} = 1 - b$

$$\therefore\ E(i\nu = 0) = \varepsilon = 1 + a + (\eta^2 - 1) \to \begin{cases} b = \eta^2 - 1 \\ a = \varepsilon - \eta^2 \end{cases}$$

Entonces:

$$E(i\nu) = 1 + \underbrace{\frac{\varepsilon - \eta^2}{1 + \nu/\nu_{rot}}}_{\nu>>\nu_{rot}} + \frac{\eta^2 - 1}{1 + (\nu/\nu_e)^2} \approx 1 + \frac{\eta^2 - 1}{1 + (\nu/\nu_e)^2} \qquad (168)$$

Suponiendo que ν_e es igual para los medios 1, 2 y 3, la sustitución de (168) en (161) de la expresión aproximada para A para dos fases macroscópicas 1 y 2 interaccionando a través de un medio 3:

$$A_{total} = A_{\nu=0} + A_{\nu>0} \approx \frac{3k_BT}{4}\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}\right)\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}\right) +$$

$$+ \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \cdot \frac{(\eta_1^2 - \eta_3^2)(\eta_2^2 - \eta_3^2)}{(\eta_1^2 + \eta_3^2)^{1/2}(\eta_2^2 + \eta_3^2)^{1/2}[(\eta_1^2 + \eta_3^2)^{1/2} + (\eta_2^2 + \eta_3^2)^{1/2}]} \qquad (164)$$

Para el caso "simétrico" de dos fases idénticas interaccionando a través de un medio 3 (169) se simplifica a

$$A_{total} = A_{\nu=0} + A_{\nu>0} \approx \frac{3k_BT}{4}\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}\right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \cdot \frac{(\eta_1^2 - \eta_3^2)^2}{(\eta_1^2 + \eta_3^2)^{3/2}} \qquad (170)$$

Notar que para interacciones en el vacío $\varepsilon_3 = 1$ y $\eta_3 = 1$.

Aspectos importantes de la ecuación (169):

- Las fuerzas de van der Waals entre dos cuerpos en el vacío son siempre atractivas
- Las fuerzas de van der Waals entre dos cuerpos idénticos en cualquier medio son siempre atractivas
- Las fuerzas de van der Waals entre dos cuerpos diferentes en un medio pueden ser atractivas o repulsivas. Depende de los valores de η_1, η_2 y η_3. Si η_3 está en medio de los valores de η_1 y η_2, las fuerzas son repulsivas.
- A para dos medios similares interaccionando a través de otro medio permanece sin cambio si los medios se intercambian
- La contribución de frecuencia nula (puramente entrópica) $A_{\nu=0} < 3k_BT/4 \sim 3\text{x}10^{-21}$ J a 300 K.
- En vacío, $A \sim 10^{-19}$ J $\therefore$ $A_{\nu>0} > A_{\nu=0}$ (aprox. 3 % de A)
- Sin embargo, en un medio, $A_{\nu=0}$ es importante y en algunos casos puede dominar.

El análisis anterior se aplica a materiales dieléctricos o no conductores. Para interacciones que involucran medios tales como metales ($\varepsilon = \infty$) y la fórmula de dispersión de la ecuación (169) no es válida. Para metales:

$$\varepsilon(\nu) = 1 - \nu_e^2/\nu^2 \qquad (171)$$

donde ν_e es la freuencia de plasma de gas de electrones libres, aproximadamente $3{,}5\text{x}10^{15}$ s^{-1}.

En consecuencia:

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \nu_e^2/\nu^2 \qquad \text{y } \varepsilon(0) = \infty \qquad (172)$$

Sustituyendo (167) en (161) e integrando, se obtiene para dos metales interaccionando a través del vacío:

$$A \approx \left(\frac{3}{16\sqrt{2}}\right) h\nu_e \approx 4\text{x}10^{-19}\ \text{J} \qquad (173)$$

(V. Tabla XI)

Tabla XI

Constantes de Hamaker no retardadas para dos medios idénticos interactuando a través del vacío.

				Constante de Hamaker A (10^{-20} J)		
Medio	Constante experimental dieléctrica ε	Indice de refracción η	Frecuencia de absorción ν_e (10^{15} s^{-1})	eq. 8.14 $\varepsilon_3 = 1$	solución exacta	
agua	80	1,333	3,0	3,7	3,7; 4,0	
n-pentano	1,84	1,349	3,0	3,8	3,75	
n-octano	1,95	1,387	3,0	4,5	4,5	
n-dodecano	2,01	1,411	3,0	5,0	5,0	
n-tetradecano	2,03	1,418	2,9	5,0	5,1; 5,4	
n-hexadecano	2,05	1,423	2,9	5,1	5,2	
hydrocarburo cristalino	2,25	1,50	3,0	7,1		10
ciclohexano	2,03	1,426	2,9	5,2		
benceno	2,28	1,501	2,1	5,0		
tetracloruro de carbono	2,24	1,460	2,7	5,5		
acetona	21	1,359	2,9	4,1		
etanol	26	1,361	3,0	4,2		
poliestireno	2,55	1,557	2,3	6,5	6,6; 7,9	
cloruro de polivinilo	3,2	1,527	2,9	7,5	7,8	
PTFE	2,1	1,359	2,9	3,8	3,8	
cuarzo fundido	3,8	1,448	3,2	6,3	6,5	5-6
mica	7,0	1,60	3,0	10	10	13,5
CaF_2	7,4	1,427	3,8	7,0	7,2	
He líquido	1,057	1,028	5,9	0,057		
Metales (Au, Ag,						

Notar que la teoría de Lifshitz es una teoría de continuo y por consiguiente solo puede usarse cuando las superficies interaccionantes se encuentren más separadas que distancias del orden de las dimensiones moleculares.

Aplicaciones de la teoría del Lifshitz a interacciones en un medio

La teoría de Lifshits es especialmente aplicable para analizar interacciones en un medio.

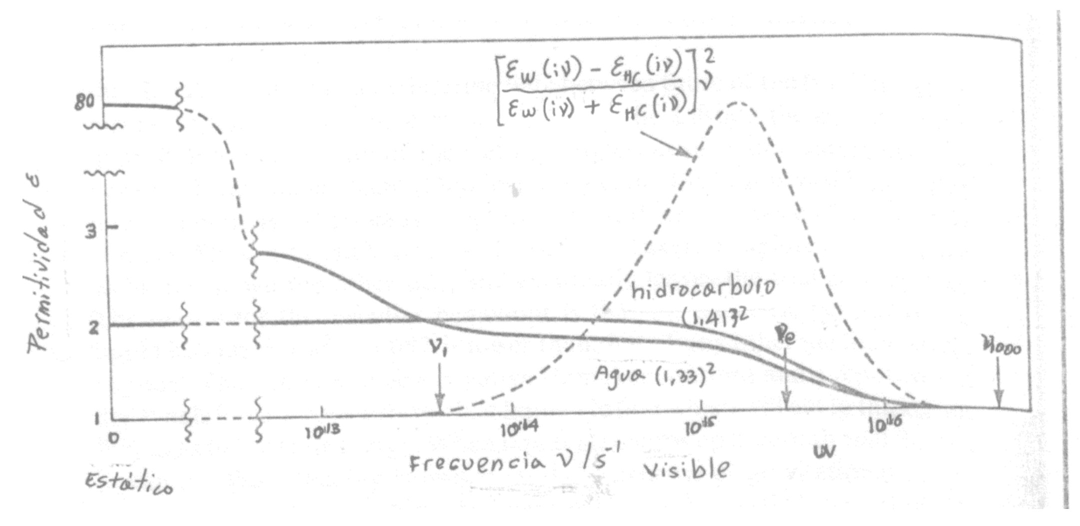


Figura 35: La permitividad en función de la frecuencia del campo aplicado.

Los términos de dispersión ($A_{\nu>0}$) involucran índices de refracción, el término entrópico ($A_{\nu=0}$) involucra constantes dieléctricas. Esto es importante en sistemas que contienen agua.

Calculemos A para capas de agua/hidrocarburo:

(1) C_nH_{2n+2}, $\epsilon = 2$, $\eta = 1{,}41$ | (2) H_2O, $\epsilon = 80$, $\eta = 1{,}33$ | (1) C_nH_{2n+2} ⟺ (1) H_2O | (2) C_nH_{2n+2} | (1) H_2O

Estas 2 situaciones son idénticas para interacciones de vdW

Entonces:

$$A_{\nu=0} = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{80 - 2}{80 + 2}\right) \approx 0{,}3\text{x}10^{-20} \text{ J a } 300 \text{ K}$$

$$A_{\nu>0} \approx \frac{3\overbrace{(6{,}63\text{x}10^{-34})}^{h}\overbrace{(3\text{x}10^{15})}^{\nu_e}[(1{,}41)^2 - (1{,}33)^2]^2}{16\sqrt{2}\,[(1{,}41)^2 + (1{,}33)^2]^2} \approx 0{,}17\text{x}10^{-20} \text{ J}$$

$A_{total} = A_{\nu=0} + A_{\nu>0} = 0{,}47x10^{-20}$ J *

Hay una gran contribución de $A_{\nu=0}$ debido al gran valor de la ε del agua. ($\varepsilon_w >> \varepsilon_{HC}$) y a la similitud de los índices de refracción ($n_w \approx n_{HC}$).

[Problema 13]

Efectos de retardación

Anteriormente indicamos que para r > 5 nm las fuerzas de dispersión empezaban a decaer debido a efectos de retardación.

Para interacciones entre moléculas esto es poco importante, ya que las fuerzas de van der Waals a esas distancias son de cualquier forma despreciables

Para interacciones entre cuerpos macroscópicos en donde las fuerzas de van der Waals aún pueden ser significativas a esas distancias, los efectos de retardación pueden ser importantes.

No existe, desafortunadamente, una ecuación simple para calcular fuerzas de van der Waals a cualquier separación. Estrictamente hablando, A no es una constante, sino que disminuye progresivamente a medida que D aumenta. **V. Figura 36**.

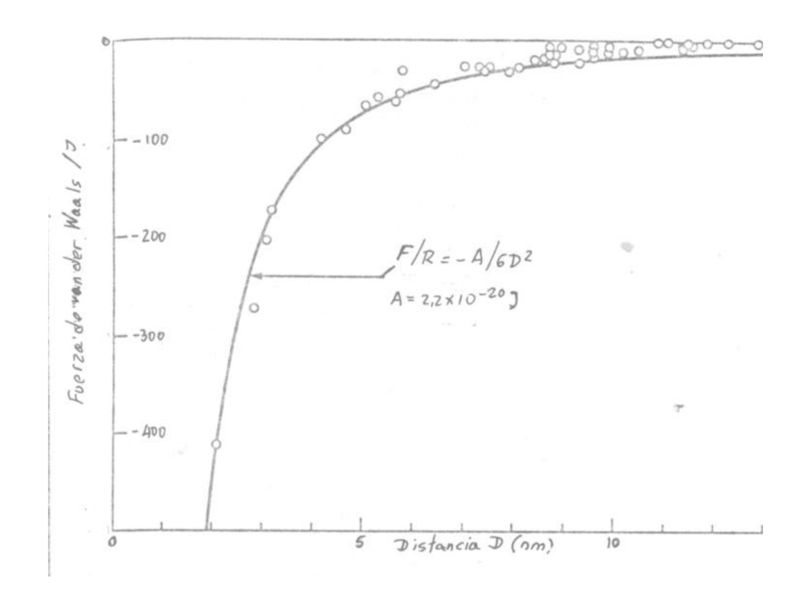


Figura 36: Fuerza atractiva de van der Waals. F entre dos superficies de mica curvadas de radio R ≈ 1 cm medido en agua y en soluciones electrolíticas acuosas. La constante de Hemaker no retardada medida es $A = 2{,}2x10^{-20}$ J. Los efectos de retardación son aparentes a distancias por encima de 5 nm.

Relaciones de combinación.

(1) | (3) | (2) |

Las relaciones o leyes de combinación son usados con frecuencia para obtener valores aproximados desconocidos en términos de valores conocidos. Sean tres medios 1,2 y 3 (V. al lado): La incógnita es la constante de Hamaker no retardada del medio 1 interaccionando con el 2 a través del 3 A_{132}. La pregunta que surge es si es necesario calcular el valor de A_{ijk} para todos los valores de i, j y k. La respuesta es no, se puede calcular A_{123} a partir de A_{131} y de A_{232} (*i.e.*, A para la interacción de dos partículas 1 en un medio 3, etc.).

Notar que, si el medio 3 es vacío, $A_{131} = A_{11}$ y $A_{232} = A_{22}$.

Recordemos que:

$$A_{132} = \frac{3}{2} k_B T \, \Sigma[\, (1/2)\Delta_{13}(0)\Delta_{23}(0) + \Delta_{13}(i\nu)\Delta_{23}(i\nu)] \quad ; \Delta_{ij} = (\varepsilon_i - \varepsilon_j)/(\varepsilon_i + \varepsilon_j)$$

$$A_{132} \approx \int \Delta_{13}(\nu)\Delta_{23}(\nu)d\nu$$

$$A_{232} \approx \int \Delta_{23}^2(\nu)d\nu$$

$$A_{131} \approx \int \Delta_{13}^2(\nu)d\nu$$

Usando la desigualdad de Schwarz:

$$\left[\int_0^\infty g(x)f(x)dx\right]^2 \leq \int_0^\infty g^2(x)dx \int_0^\infty f^2(x)dx$$

$$g(x) = A_{131} \; ; \; f(x) = A_{232} \Rightarrow A_{132} \leq \pm \sqrt{A_{131}A_{232}} \quad (174)$$

(se toma el signo negativo cuando $(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) < 0$

Nota: estas relaciones combinatorias son solo para $A_{\nu>0}$. Fallan cuando $A_{\nu=0}$. ***Esto es importante***.

Aproximación importante para interacciones a través del aire o el vacío (medio 3):

$$A_{12} \approx (A_{11}A_{22})^{1/2} \quad (175)$$

Esta aproximación es siempre un poco elevada. Es una aproximación útil porque A_{11} y A_{22} tienen resonancia alrededor de frecuencias similares.

Aproximación para interacciones a través de un medio diferente al aire en términos de A_{11} y A_{22}. Considérese:

$$A_{iji} \approx \int A_{ij}^2 d\nu$$

Se puede demostrar que

$$\Delta_{ij} = \frac{\Delta_{ik} + \Delta_{kj}}{1 + \Delta_{ij}\Delta_{kj}} = (\Delta_{ik} + \Delta_{kj})\frac{1}{1 + \Delta_{ij}\Delta_{kj}} \approx (\Delta_{ik} + \Delta_{kj})[1 - \Delta_{ij}\Delta_{kj} + ...]$$

Entonces,

$$\int \Delta_{ij}^2(\nu)d\nu = \int(\Delta_{ik}^2 + \Delta_{kj}^2 + 2\Delta_{ij}\Delta_{kj} + ...)d\nu$$

$$A_{iji} = A_{iki} + A_{kjk} + 2\int\Delta_{ik}\underset{\Delta_{ik} = -\Delta_{kj}}{\underset{\uparrow}{(-)}}\Delta_{jk}d\nu$$

$$\therefore\ A_{121} = A_{131} + \underset{(= A_{232})}{\underset{\uparrow}{A_{323}}} - 2A_{132} \qquad \therefore\ A_{121} = A_{131} + A_{232} - 2A_{132} \qquad (176)$$

Ahora, si el medio 3 = vacío

$$A_{121} = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} = A_{121} = A_{11} + A_{22} - 2\sqrt{A_{11}A_{22}} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2$$

Entonces,

$$1|\,2|\,1 \rightarrow \sqrt{A_{121}} = \sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \qquad (177)$$

El caso general es:

$$1|\,3|\,2 \rightarrow A_{132} = \sqrt{A_{232}A_{131}} = (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \qquad (178)$$

Ejemplo:

cuarzo | octano | aire
1 | 3 | 2

1-1 en aire: $A_{11} = 6{,}3\text{x}10^{-20}$ J
2-2 en aire: $A_{22} = 0$
3-3 en aire: $A_{33} = 4{,}5\text{x}10^{-20}$ J

$A_{132} = (\sqrt{0} - \sqrt{4{,}5})(\sqrt{6{,}3} - \sqrt{4{,}5})\text{x}10^{-20}$ J = $- 0{,}82\text{x}10^{-20}$ J (el signo (–) indica repulsión)

Valor experimental: $A_{132} = - 0{,}71\text{x}10^{-20}$ J (hay un error del 15 %)

Resumen

1) Las fuerzas de van der Waals pueden ser calculadas para moléculas dando w(r).
2) Usando estos valores de w(r) se los puede sumar para dar fuerzas de van der Waals entre cuerpos obteniendo W(D).
3) Las fuerzas entre esferas son proporcionales a las fuerzas entre planos (aproximación de Derjaguin).
4) W(D) = A*f*(dimensión y forma de los cuerpos, D).
5) Las constantes de Hamaker pueden ser calculadas con mayor precisión. El intervalo de valores de A está entre $1\text{x}10^{-20}$ y $10\text{x}10^{-20}$ J.

9.- FUERZAS ELECTROSTÁTICAS ENTRE SUPERFICIES EN LIQUIDOS

Las situaciones en donde sólo las fuerzas de van der Waals dominan totalmente la interacción están restringidas a interacciones en el vacío y a partículas no polares en mojado de superficies.

Las sustancias que además involucran fuerzas electrostáticas de largo alcance son más variadas y menos complejas. La combinación de fuerzas de van der Waals y electrostáticas dan resultados muy interesantes. Si sólo existieran fuerzas de van der Waals todas las partículas del mismo material colapsarían.

Las partículas suspendidas en agua u otro medio de alta constante dieléctrica están usualmente cargadas. Las razones principales son:

- Disociación de grupos superficiales (ionización)

```
  OH            O-              O-
  /             /              /
-C = 0   →  -C = 0          Si   (vidrio)
                             \
                             O-
```

(notar que la carga negativa es la más comúnmente encontrada en la naturaleza).

- Adsorción (enlace) de iones en la superficie previamente neutra.
- Independientemente del mecanismo de carga, la carga superficial final está balanceada por una región cargada con signo opuesto y la misma magnitud (Figura 37).

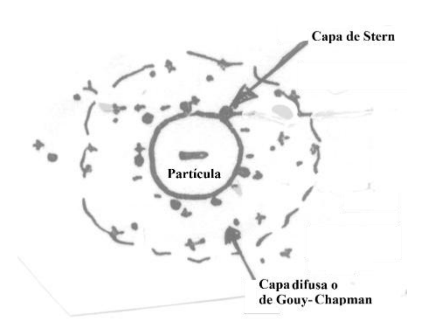


Figura 37: Partícula cargada, con la Capa de Stern: iones transitoriamente unidos a la superficie que forman con la partícula la unidad cinética. En la doble capa eléctrica difusa o de Gouy- Chapman, los iones están en rápido movimiento térmico alrededor de la partícula.

Ecuación de Poisson – Boltzmann

Debido a que esto se estudia en Fisicoquímica B, sólo recordaremos algunos conceptos sin deducirlos.

Consideremos una geometría simple de dos superficies cargadas.

La distribución de iones en la solución sigue la distribución de Boltzmann,:

$\rho(x) = \rho_0 e^{-Ze\varphi(x)/k_BT}$ (179)

donde $\rho(x)$ y ρ_0 son la densidad (iones/u. de volumen) de iones en la solución a distancia x de la superficie y en la solución sin perturbar por la carga de la superficie, respectivamente, y $\varphi(x)$ es el potencial eléctrico en la solución a la distancia x de la superficie cargada.

Con esto se obtiene la dependencia de φ con la distancia, mediante la ecuación de Poisson- Boltzmann, que en una sola dimensión es:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = -\frac{Ze\varphi_0}{\varepsilon_0\varepsilon} e^{-Ze\varphi(x)/k_BT} \qquad (180)$$

Notar que es una ecuación diferencial parcial no lineal de segundo orden. Para resolverla se requieren dos condiciones de frontera que dependen de la geometría del sistema. Esta ecuación es a menudo "linearizada" cuando $ze\varphi/k_BT < 1$. En este caso:

$$e^{-Ze\varphi(x)/k_BT} = 1 + \frac{Ze\varphi(x)}{k_BT} + \ldots$$

La pregunta es ¿qué tan pequeño debe ser φ para que se cumpla esto? A 300 K k_BT/e = 25,69 mV, de modo que φ debe ser menor que 25 mV para que la linearización sea aceptable. Este es un valor ***muy pequeño***.

Anmalicemos un sistema formado por dos superficies cargadas pasralelas (Figura 38).

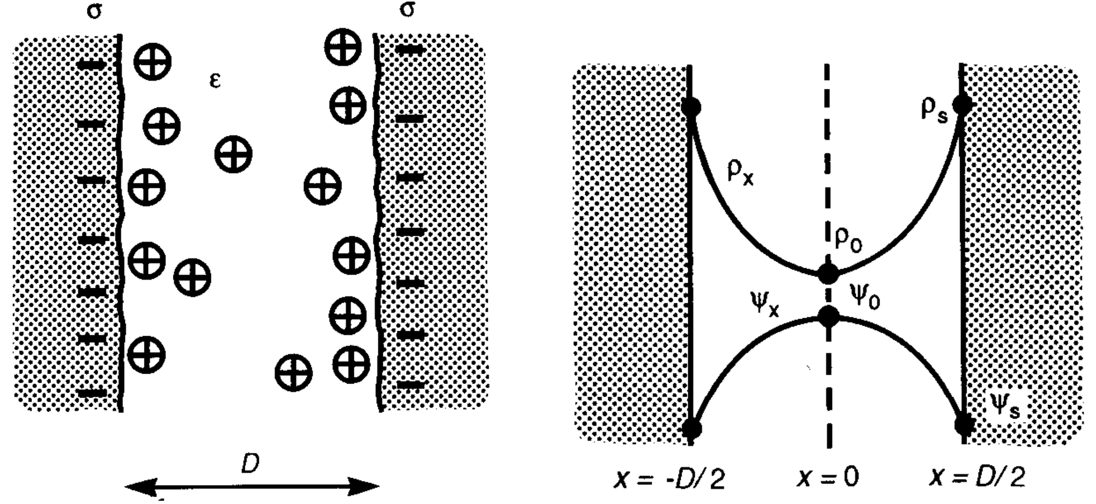


Figura 38: Dos superficies paralelas casrgadasd con densidad de carga σ (Cm^{-2}) y potencial en la superficie Ψ_s. Entre las superficies el medio tiene constante dieléctrica ε.

Las condiciones de borde del sistema de la Figura 38 son:

a) Simetría, es decir, el campo eléctrico debe ser nulo en el punto medio entre ambas superficies igualmente cargadas:

$$E_0 = (d\varphi/dx)_0 = 0$$

b) Electroneutralidad: la carga total de los contraiones en el espacio entre las superficies debe ser igual (y opuesta) a la carga total de las superficies. Sea σ = (carga por unidad de superficie) la densidad superficial de carga en cada placa. Entonces:

$$\sigma = -\int_0^{D/2} Ze\rho dx = \int_0^{D/2} \varepsilon_0\varepsilon(d^2\varphi/dx^2)dx = \varepsilon_0\varepsilon(d\varphi/dx)\Big|_{D/2} = \varepsilon_0\varepsilon E_s \qquad (181)$$

↑ Campo eléctrico en la superficie de la placa

Es decir, la pendiente de φ en la pared de la placa es proporcional a σ (Figura 39).

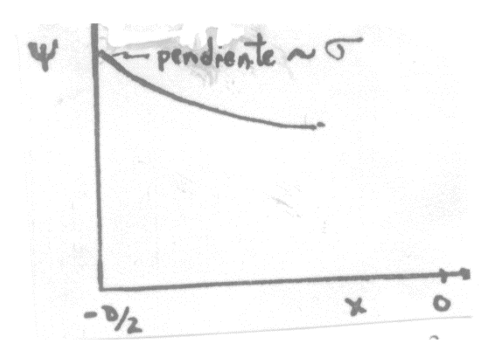


Figura 39: potencial en función de la distancia en una placa cargada

Distribución iónica:

Vimos la distribución de iones en función del potencial. Puede demostrarse ahora que:

$$\rho_x = \rho_0 + \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2k_BT}(d\varphi/dx)_x^2 \qquad (182)$$

ecuación que proporciona el valor de ρ en cualquier valor de x en términos de ρ_0 y $(d\varphi/dx)^2$ en x. En particular, en la superficie (x = D):

$$\rho_S = \rho_0 + \frac{\sigma^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 k_BT} \qquad (183)$$

que es conocido como el ***teorema del valor de contacto***. Para un valor muy grande de D/2 (una placa aislada), $\rho_0 \rightarrow 0$ y

$$\rho_S \approx \frac{\sigma^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 k_BT} \qquad (184)$$

Ejemplo: superficie aislada en agua con $\sigma = 0,2\ Cm^{-2}$ (alrededor de una carga e por $0,8\ nm^2$), la concentración superficial de contraiones es:

$$\rho_S \approx \frac{\sigma^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} = (0,2)^2/2x8,85x10^{-12}x80x4,04x10^{-21} = 7x10^{27}\ m^{-3}\ (\ ¡\approx 12\ M!)$$

Si estos contraiones están en una capa de espesor de aproximadamente 0,2 nm, el valor calculado de ρ_S corresponde a una densidad de contracargas de $(7x10^{27}m^{-3})(0,2x10^{-9}) \approx 1,4x10^{18}$ iones.m^{-2} que es aproximadamente la misma densidad de carga de la superficie. Es decir, la mayoría de los contraiones están en la superficie. Sin embargo, para densidades superficiales de carga más bajas, la capa de contraiones se extiende más allá de la superficie y se torna mucho más difusa, dando la doble capa difusa.

Perfil de concentración de los contraiones

Recordemos que se define como distancia de Debye $\delta = \kappa^{-1}$ (m), o espesor de la atmósfera iónica mediante:

$$\kappa^2 = (ze)^2\rho_0/\varepsilon\varepsilon_0 k_B T$$

y en ese caso la ecuación de Poisson – Boltzmann puede ponerse:

$$* \ \varphi'' = -\kappa^2[k_B T/Ze]e^{-Ze\varphi/k_B T}$$

y en la superficie se ve que:

$$(d\varphi/dx)_s = -\left(\frac{2k_B TR}{Ze}\right) \ln(\kappa D/2) = \sigma/\varepsilon\varepsilon_0 \qquad (185)$$

con lo que se puede hallar κ y de allí el perfil de distribución de los contraiones:

$$\rho(x) = \rho_0 e^{-Ze\varphi(x)/k_B T} = \rho_0/\cos^2(\kappa x) \qquad (186)$$

La presión entre dos superficies cargadas en agua

Origen de la distribución iónica, campo eléctrico, potencial superficial y presión de acuñamiento.

Si no hubiera contraiones entre dos superficies cargadas igualmente, no existiría campo eléctrico en el espacio entre ellas. ¿Por qué? El campo eléctrico emanado de una superficie plana cargada es uniforme lejos de la superficie e igual a $\sigma/2\varepsilon\varepsilon_0$, consecuentemente los dos campos eléctricos opuestos se cancelan mutuamente. De ahí que los contraiones no experimentan una fuerza electrostática atractiva hacia las superficies. ¿por qué entonces se acumulan sobre la superficie? Por la repulsión mutua de los contraiones en el espacio entre superficies. Entonces, ρ_x es determinado por la interacción electrostática repulsiva entre contraiones y la entropía de mezcla. Esto también controla a φ_x y E_x entre las superficies.

Entre dos superficies cargadas separadas en el espacio se establece una fuerza de separación. Cuando se la expresa por unidad de superficie de las placas, tiene unidades de presión y se la suele denominar ***presión de acuñamiento***. La pregunta es qué es lo que causa esta presión.

Considérese una superficie inicialmente sin carga, situada en agua. Cuando los grupos de la superficie se disocian, los contraiones dejan la superficie aún contra la fuerza culómbica atractiva que los jala hacia la superficie. Lo que mantiene a la doble capa difusa es la presión osmótica repulsiva entre los contraiones, lo que fuerza a estos lejos de la superficie y unos de otros de tal forma que la entropía configuracional aumenta, Es decir, la repulsión osmótica domina a la atracción electrostática.

Notar que la presión osmótica puede ponerse como

$\Pi v = k_B T$ o $Pv = k_B T$ (Algunos autores usan Π tanto para presión osmótica como para presión de acuñamiento), donde $v = 1/\rho$ es el volumen conteniendo un mol de soluto, y ρ (moles/unidad de volumen) es la densidad de iones. Consecuentemente;

$$P = k_B T \rho$$

Recordemos que ρ depende de la distancia a la superficie y del potencial superficial a través de:

$$\rho_x = \rho_0 + \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2k_B T}(d\varphi/dx)_x^2 \qquad (187)$$

de modo que cuando tenemos dos placas a una distancia D, la presión de acuñamiento debe estar dada por la diferencia entre la presión existente a esa distancia y aquélla que existiría si la distancia entre placas fuera infinita:

$$P(D) = k_B T[\rho_S(D) - \rho_S(\infty)] \qquad (188)$$

Como no había agregado de sales, y todos los contraiones provienen de la disociación de la superficie inicial neutra, sólo nos interesa la densidad iónica en la superficie (a distancia infinita es cero). Esto indica que la presión de acuñamiento es directamente proporcional al incremento de concentración de los contraiones a medida que se aproximan las placas entre si.

Teniendo en cuenta (182), la presión también se puede expresar en función de κ:

$$P = k_B T \rho_0 = 2\varepsilon\varepsilon_0 (k_B T/ze)^2 \kappa^2 \qquad (189)$$

Para referencias futuras, si además de los iones provenientes de la disociación de las superficies se agegaron electrolitos extra, entonces la ecuación toma la forma:

$$P(D) - P(\infty) = k_B T[\Sigma_i \rho_{i,x}(D) - \Sigma_i \rho_{i,x}(\infty)] - \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2}[(d\varphi/dx)^2_{x(D)} - (d\varphi/dx)^2_{x(\infty)}] \qquad (190)$$

donde el primer corchete es la contribución entrópica siempre repulsiva, mientras que el segundo son los esfuerzos de Maxwell, que son siempre atractivos.

Ejemplo: dos superficies con $\sigma = 0{,}2\ Cm^{-2}$ separadas D = 2 nm:

$P = 1{,}7x106Nm^{-2} \sim 17$ atm = fuerza repulsiva por unidad de área

Si usamos A $\sim 10^{-20}$ J, la presión (atractiva) de van der Waals es $P_{vdW} = A/12\pi D^3 = 3x10^4 \sim 0{,}3$ atm, es decir, gana la repulsión.

Estas ecuaciones han sido utilizadas con éxito para calcular espaciados de equilibrio de bicapas (cristales líquidos de surfactantes y lípidos en agua). Las fuerzas electrostáticas repulsivas controlan el hinchamiento de arcillas en agua, y en el caso de partículas cargadas en agua, como látex, la repulsión electrostática de largo alcance genera un arreglo ordenado de partículas.

Limitaciones de la ecuación de Poisson – Boltzmann:

- Como toda teoría del continuo y de campo medio, no funciona a distancias de separación pequeñas o a escala molecular.
- Efectos de correlación entre iones: los contraiones en la doble capa difusa constituyen una capa altamente polarizable en cada interfase. Estas dos capas conductoras experimentan una fuerza atractiva si las interfases están muy cerca una de otra.
- Hay efectos de tamaño finito de los iones (efectos estéricos). Esto tiende a aumentar la repulsión entre dos superficies.
- El hecho de que la carga no está desparramada pareja en la superficie, sino que son cargas discretas.
- Las fuerzas de solvatación no han sido consideradas. Estas son las interacciones de corto alcance ion – solvente y solvente – solvente, donde el solvente ya no actúa como un continuo.
- Son importantes también las fuerzas de imagen cuando hay contraiones en agua entre dos superficies de baja ε.

Superficies cargadas en soluciones de electrólitos

Usualmente las superficies o partículas cargadas interactuan a través de una solución que ya contiene iones de electrolitos (sales inorgánicas disociadas). Por ejemplo, los fluidos animales son aproximadamente 0,2 M en iones como NaCl Y KCl, principalmente, el agua de mar es 0,6 M y agua pura al menos tiene 10^{-7} M de iones H^+ y OH^-, que no siempre pueden ignorarse.

La presencia de electrolitos (depósito de iones) tiene un profundo efecto no solo en el potencial electrostático sino en la fuerza entre superficies cargadas.

Distribución de potenciales en una interfase plana aislada cuando hay electrolito adicionado.

(V. **Fig. -40**).

En este caso tenemos contraiones de la superficie y del electrolito, además de coiones, es decir, iones del mismo signo de carga que la superficie. Ahora tomamos x = 0 en la superficie, en lugar del punto medio (es una superficie aislada). La ecuación de Boltzmann de distribución de iones da, para el ión i:

$\rho_{i,x} = \rho_{i,\infty}e(-z_i e\varphi_x/k_BT)$ (se toma Z_i con su signo) (191)

y en la superficie (x = 0)

$\rho_{i,0} = \rho_{i,\infty}\exp(z_i e\varphi_0/k_BT)$ (192)

donde φ_0 es el potencial eléctrico en la superficie. En la figura 40 abajo, puede verse la distribución de los iones. Obsérvese que la mayor parte del efecto de electrolito es causado por los contraiones, y no por los coiones.

Nuevamente, este fenómeno es controlado por la ecuación de Poisson – Boltzmann, donde ahora:

$$\nabla^2\varphi = -\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0}\Sigma z_i e\rho_{i,\infty}\exp(-z_i e\varphi_x/k_BT) \quad (193)$$

Para resolverlo se usa la aproximación de Debye- Hückel: se toma como caso límite $z_i e\varphi_x/k_BT < 1$ de modo que $\exp(-z_i e\varphi_x/k_BT) \approx 1 - z_i e\varphi_x/k_BT$ (es decir, se lineariza la ecuación) y se obtiene

$$\nabla^2\varphi \approx \kappa^2\varphi_x$$

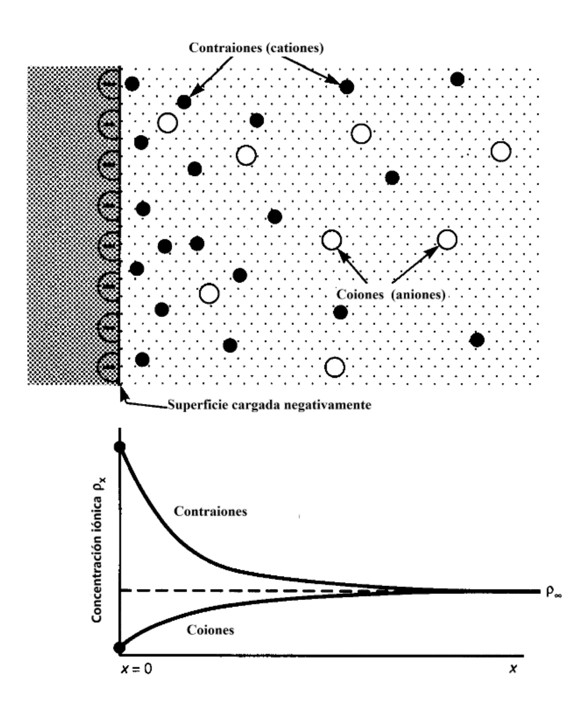


Figura 40: Cerca de una superficie cargada hay una acumulación de contraiones (iones de carga opuesta a la de la superficie) y una disminución de la concentración de los coiones, mostradas gráficamente debajo para un electrolito 1:1, donde ρ_∞ es la concentración de electrolito en la masa o "reservorio" de la solución a $x = \infty$.

casi igual que antes. De allí surge que φ_x = (constante)$e^{-\kappa x}$

Notar que $\kappa = 3{,}288\sqrt{I}$ (en nm^{-1}) siendo $I = 0{,}5\Sigma c_i z_i^2$ la fuerza iónica. Por ejemplo:

κ^{-1} (nm)	C_{NaCl} (M)
30,4	10^{-4}
0,96	0,1
0,3	1

Teoría de Gouy- Chapman

Hemos visto que las fuerzas repulsivas son dominadas por los iones con signo opuesto al de la superficie. Entonces, sólo consideraremos electrolitos z:z, en que z es la valencia del ion de signo opuesto a la superficie. Así, $CaCl_2$ es un electrolito 2:2 si la superficie es negativa, y 1:1 si es positiva. Vimos que:

$$\nabla^2\varphi = -\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0}\sum z_i e\rho_{i,\infty}\exp(-z_i e\varphi_x/k_BT) \qquad (193)$$

Sea $y = |z|e\varphi/k_BT$ entonces:

$$\nabla^2\varphi = \frac{2ze\rho_{i,\infty}}{\varepsilon\varepsilon_0}\left(\frac{e^y - e^{-y}}{2}\right) = \frac{2ze\rho_{i,\infty}}{\varepsilon\varepsilon_0}\ \mathrm{senh}\left(\frac{|Z|e\varphi(x)}{k_BT}\right)$$

Usando:

$$\int \mathrm{csh}\ \kappa\, d\kappa = \log \tanh(\kappa/2)$$

Se obtiene:

$$\varphi(x) = 2k_BT \log\left[\frac{1+\gamma e^{-\kappa x}}{1-\gamma e^{-\kappa x}}\right] \approx \frac{4k_BT\gamma e^{-\kappa x}}{ze} \qquad (194)$$

$$\gamma = \tanh\left(\frac{|z|e\varphi(x)}{k_BT}\right) \qquad (195)$$

Notar que:

$$\tanh x = \frac{\mathrm{senh}\ x}{\cosh x} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \approx x - \frac{x^3}{3!} + \ldots \quad \therefore \quad \tanh x \to x \quad \text{cuando } x \to 0$$

Entonces, como cuando

$$\varphi \to 0,\ \gamma \approx \frac{Ze\varphi_0}{4k_BT} \quad \therefore \quad \varphi(x) = \varphi_0 e^{-\kappa x} \qquad (196)$$

que es la aproximación de Debye – Hückel. Notar también que para valores elevados de φ_0:

$$\gamma = \tanh\left(\frac{|z|e\varphi(x)}{k_BT}\right) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \approx 1 \qquad (197)$$

Entonces:

$$\varphi(x) \approx \frac{2k_BT}{Ze} \log \left(\frac{1 + e^{-\kappa x}}{1 - e^{-\kappa x}} \right) \qquad (198)$$

Y para distancias x tales que $\kappa x > 1$, de modo que

$$\log \left(\frac{1 + x}{1 - x} \right) \approx 2 \left[x - \frac{x^3}{3!} + ... \right] \therefore \varphi(x) \approx \frac{4k_BT}{Ze} \quad ; \varphi(x) = 103 \text{ mV } (Z = 1)$$

(199)

Entonces, para superficies con potenciales elevados, las interacciones serán de $\varphi_x \sim 100$ mV

La ecuación de Grahame

Proporciona una relación entre σ y φ_0. Esta ecuación es:

$$\sigma = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 k_BT} \sqrt{\rho_{i,\infty}} \operatorname{senh} (|z| e\varphi_0/k_BT) \qquad (200)$$

y permite calcular φ_0 una vez que se conoce σ, de donde se pueden estimar las concentraciones iónicas en la superficie, $\rho_{0,i}$. Notar que si σ está fijada, φ_0 está regulada por la adición de electrólitos, y la mayor parte de los iones están en la superficie para balancear σ.

Para una solución 1:1 (ej. NaCl) contra una superficie cargada negativamente con $\sigma = -0,2$ Cm^{-2}, obtenemos que:

$[M^+X^-]$ (mol/L)	0(hipotético)	10^{-7}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
φ_0 (mV)	∞ (no es realístico, aún el agua pura contiene iones	-477 (agua pura)	-300	-241	-181	-123	-67

Para σ constante, φ_0 disminuye progresivamente a medida que la concentración del electrolito [MX] aumenta. De los valores tabulados podemos calcular la concentración de iones en la superficie. Por ejemplo, para 10^{-7} M, electrolito 1:1, $\varphi_0 = -477$ mV.

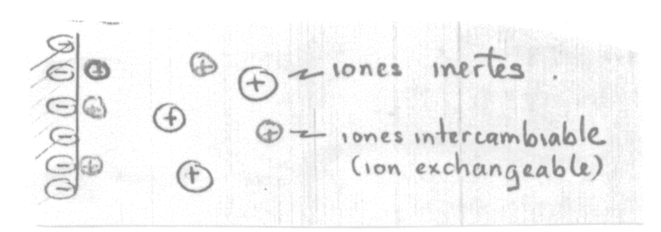
contraiones $\rightarrow [M^+]_0 = 10^{-7} x e^{477/25,69} = 11,64$ M
coiones $\rightarrow [X^-]_0 = 10^{-7} x e^{-477/25,69} = 10^{-15}$ M

Para 1 M $\rightarrow \varphi_0 = -67$

contraiones $\rightarrow [M^+]_0 = 1 x e^{67/25,69} = 11,57$ M
coiones $\rightarrow [X^-]_0 = 1 x e^{-67/25,69} = 0,07$ M $\Big\}$ $= 11,64$ M , $\sim \sigma = 0,2$ $C.m^{-2}$

En la mayor parte de los casos, ni φ_0 ni σ permanecen constantes a medida que las condiciones de la solución cambian. Esto es debido a que los sitios superficiales

ionizables no están totalmente disociados sino que están parcialmente neutralizados por enlace de iones específicos de la solución. Esto iones se denominan ***iones intercambiables***, en contraste con los ***iones inertes*** que no se enlazan a las superficies (por adsorción específica).



El tipo de ion (intercambiable o inerte) depende del tipo de superficie. P.ej., si sólo los protones se pueden unir a una superficie cargada negativamente, el equilibrio en la superficie se puede escribir como:

$[S^-]_0 + [H^+]_0 \leftrightarrow [SH]_0$

↑ sitios disociados en la superficie

└ sitios asociados en la superficie

Definiendo la constante de disociación:

$$K_d = \frac{[S^-]_0[H^+]_0}{[SH]_0}$$

Y si σ_0 es la densidad de carga máxima, entonces:

$[S^-]_0 = \alpha\sigma_0$ donde α es la fracción disociada

Entonces:

$$K_d = \frac{\alpha\sigma_0\,[H^+]_0}{(1-\alpha)\sigma_0} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)}\underbrace{[H^+]_\infty e^{-e\varphi 0/k_BT}}_{\text{de la ecuación de distribución de Boltzmann}}$$

Cuando $\alpha = 0,5$ entonces

$K_d = [H^+]_0 = [H^+]_\infty e^{-e\varphi 0/k_BT}$

Si, digamos,

$[H^+]_0 = 10^{-4}$ M $\rightarrow K_d = 10^{-4}$, $pK_d = 4$

Consideremos ahora un electrolito mixto 1:1 (digamos, NaCl + HCl) a 25 ºC en contacto con una superficie de carga negativa donde sólo los iones H^+ son intercambiables, de la ecuación de Grahame:

$\sigma = 0,117$ senh $(\varphi_0/51,4)([\text{electrolito 1:1}])^{1/2} = 8,117$ senh $(\varphi_0/51,4)\{[HCl] + [NaCl]\}^{1/2}$

Pero:

$\sigma = \alpha\sigma_0 \Rightarrow K_d = \frac{\alpha}{(1-\alpha)} [H^+]_\infty e^{-e\varphi_0/k_BT} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)} [HCl]_\infty e^{-\varphi_0/51,4}$

$$\therefore \quad \sigma = \left[\frac{K_d}{K_d + [HCl]_\infty e^{-\varphi_0/51,4}} \right] \qquad (201)$$

Entonces, si son conocidos σ_0 y K_d, para cualquier [NaCl] y [HCl], se puede encontrar φ_0 y σ. Hay un límite, si K_d es muy grande, entonces $\sigma \rightarrow \sigma_0$. Sin embargo, si K_d adquiere valores típicos, reales, se observan efectos dramáticos. Por ejemplo, si $K_d = 10^{-4}$

	pH	φ_0/mV	α
$\sigma_0 = -0,2$ Cm^{-2} en 0,1 M NaCl	7	-118	0,91
(en ausencia de H^+, $\varphi_0 = -123$ mV)	5	-73	0,36
	↑	↑	↑
	Agregando 10^{-5} M de HCl	[HCl] = 0,01 %[NaCl]	¡dramático!

Bajo tales condiciones, el protón es denominado ***ion determinador del potencial***.

Implicaciones de la ecuación de Grahame. Efecto de sales divalentes.

La presencia de sales divalentes produce efectos dramáticos sobre φ_0 y sobre la distribución de los contraiones. Aún a σ constante, cantidades relativamente pequeñas de iones divalentes disminuyen sustancialmente la magnitud de φ_0 (unas 100 veces más efectivo que los iones monovalentes). Por ejemplo, la ecuación de Grahame para una mezcla de NaCl y $CaCl_2$ es:

$$\sigma = 8,117 \text{ senh } (\varphi_0/51,4)\{[NaCl] + [CaCl_2](2 + e^{-\varphi_0/25,7})\}^{1/2}$$

↑

¡por lo tanto, el CaCl2 es al menos dos veces más importante que el NaCl!

por lo que el $CaCl_2$ es al menos dos veces mas importante que el NaCl. Este término controla φ_0. Notar que para $\varphi_0 < 0$, digamos $\varphi_0 = -100$ mV, $\exp(-ze\varphi_0/25,7) \approx e^8$.

Cuando $\varphi_0 < 100$ mV cuando la concentración de iones divalentes es de aproximadamente 10 mM, φ_0 se hace independiente de la concentración del ion monovalente,

[NaCl]/M	φ_0/mV solución de NaCl solamente	φ_0/mV Solución que contiene además $3x10^{-3}$ M de $CaCl_2$
0	$-\infty$	-106
10^{-7}	-477	-106
10^{-4}	-300	-106
10^{-3}	-241	-106
10-2	-181	-106*
10-1	-123	-100
1	-67	-66

* en consecuencia, $[CaCl_2] = 0,03$[NaCl] es suficiente para fijar φ_0.

Notar que si $\varphi_0 = -100$ mV, y [NaCl] = 100 mM y $[CaCl_2] = 3$ mM, entonces

$[Ca^{2+}]_0 = (0,003).e^{200/25,7} \approx 7$ M*

$[Na^{+}]_0 = (0,1).e^{100/25,7} \approx 5$ M*

*Aún cuando la concentración de calcio en el seno de la solución es mucho menor que la de sodio, en la superficie hay mayor concentración de calcio. Cuando las concentraciones son demasiado altas de iones divalentes en la superficie, a menudo ocurren enlaces que disminuyen σ y φ_0 aún mas. Aún más efectivos son los contraiones trivalentes.

[Problema 14]

Interacciones electrostáticas entre superficies cargadas en presencia de electrolitos.

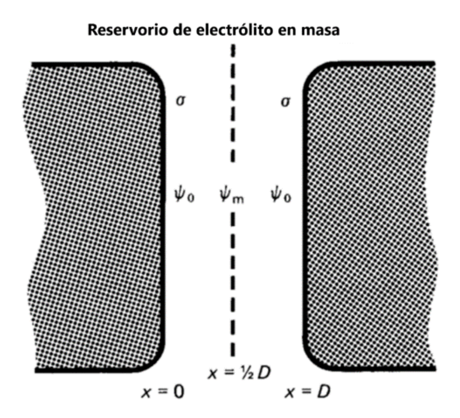


Figura 41: dos placas planas cargadas idénticamente con una distancia de separación D en una solución de electrólito.

Considérense dos placas planas cargadas idénticamente con una distancia de separación D en una solución de electrólito (Figura 41). Acá el subíndice m indica el punto medio entre placas. La presión entre placas estará dada por:

$$P(D) = P_x(D) = k_BT[\Sigma_i\rho_{i,m}(D) - \Sigma_i \rho_{i,m}(\infty)] \qquad (202)$$

La presión entre placas es ahora independiente de la posición, porque depende solamente de la presión osmótica de los iones en exceso en el plano medio sobre la presión en el seno de la solución. Como $\rho_{i,m}(\infty)$ es la concentración (conocida) del electrolito en la solución, entonces el problema de encontrar P(D) se reduce a encontrar $\Sigma_i\rho_{i,m}(D)$. Recordar que:

$$\rho_{i,x} = \rho_{i,\infty}\exp(z_ie\varphi_x/k_BT)$$

Entonces, para un electrolito 1:1:

$$P = k_BT\rho_\infty[\underbrace{(e^{-e\varphi m/k_BT} - 1)}_{\text{cationes}}+\underbrace{(e^{e\varphi m/k_BT} - 1)}_{\text{aniones}}] = 2k^BT\rho_\infty\cosh(-e\varphi_m/k_BT - 1) \qquad (203)$$

Si suponemos que $\varphi_m << \varphi_0$, entonces:

$(e^{-x} - 1) + (e^{x} - 1) = (\cancel{1} - \cancel{x} + x^2/2! + ... \cancel{-1}) + (1 + \cancel{x} + x^2/2! + ... -1) \approx x^2$

$$P \approx k_B T\rho_\infty[e\varphi_m/k_B T]^2 = \frac{e^2\varphi_m^2\rho_\infty}{k_B T} \qquad (204)$$

En seguida, si suponemos que φ_m es igual a la suma de los potenciales en cada superficie como si estuvieran aisladas (aproximación de superposición débil) y recordando de la teoría de Gouy- Chapman que:

$$\varphi \approx \frac{4k_B T}{e}\gamma e^{-\kappa x}$$

y $\gamma = \tanh(e\varphi_0/4k_B T) < 1$ ¡siempre!

Entonces:

hay dos superficies ↓ plano medio ↓

$$P \approx \frac{e^2\varphi_m^2\rho_\infty}{k_B T} = e^2\{\frac{2[(4k_B T/e)\,\gamma e^{-\kappa D/2}]\}^2\rho_\infty}{k_B T} = 64k_B T\gamma^2\rho_\infty e^{-\kappa D}$$

Por ejemplo. A 25 ºC, para un electrolito 1:1:

$$P(Nm^{-2}) \approx 1{,}59x10^8[NaCl]\gamma^2\rho_\infty e^{-\kappa D} \qquad (205)$$

↑ en moles.L^{-1}

Para calcular la energía libre de interacción por unidad de área W(D), entre las placas, recordar que $P(D) = F(D)/A = -(1/A)\partial W/\partial D$, entonces:

$$\therefore\ W(D) \approx \frac{64k_B T\gamma^2\rho_\infty e^{-\kappa D}}{\kappa} \qquad (206)$$

mol/L ↓ mV ↓

$$W\ (J.m^{-2}) = 0{,}0482[NaCl]^{1/2}\tanh^2[\varphi_0/103]e^{-\kappa D} \qquad (Z = 1)$$

$$W\ (J.m^{-2}) = 0{,}0211[CaCl_2]^{1/2}\tanh^2[2\varphi_0/103]e^{-\kappa D} \qquad (Z = 2)$$

} a 25 ºC (207)

Interacciones electrostáticas entre esferas cargadas en una solución electrolítica

Se usa la aproximación de Derjaguin, que es válida para cualquier tipo de interacción:

$$F(D)_{s\text{-}s} = 2\pi RW(D)_{p\text{-}p}$$

De donde por integración de obtiene $W(D)_{s\text{-}s}$, dando

$$W(D)_{s\text{-}s} = \left(\frac{64\pi k_B T R \rho_\infty \gamma^2}{\kappa^2}\right) e^{-\kappa D} = 4{,}61\text{x}10^{-11} R\gamma^2 e^{-\kappa D} \text{ J} \quad \text{a } 25\ ^{\text{o}}\text{C}, (Z = 1) \quad (208)$$

Notar que las interacciones electrostáticas decaen exponencialmente con la distancia, y que la longitud de Debye $\delta = \kappa^{-1}$ es la longitud característica de interacción.

Para $\varphi_0 < 25$ mV (bajos potenciales superficiales) las ecuaciones 206 y 208 se simplifican:

Para dos superficies planas:

$$P(D) \approx 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa^2 \varphi_0^2 e^{-\kappa D} = \frac{2\sigma e^{-\kappa D}}{\varepsilon\varepsilon_0} \qquad (209)$$

↑
por unidad de área

$$W(D) \approx 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa \varphi_0^2 e^{-\kappa D} = \frac{2\sigma^2 e^{-\kappa D}}{\kappa\varepsilon\varepsilon_0} \qquad (210)$$

Para dos esferas de radio R:

$$F \approx 2\pi R\varepsilon\varepsilon_0 \kappa \varphi_0^2 e^{-\kappa D} = \frac{2\pi R\sigma^2 e^{-\kappa D}}{\kappa\varepsilon\varepsilon_0} \qquad (211)$$

y

$$W(D) \approx 2\pi R\varepsilon\varepsilon_0 \varphi_0^2 e^{-\kappa D} = \frac{2\pi R\sigma^2 e^{-\kappa D}}{\kappa^2\varepsilon\varepsilon_0} \qquad (212)$$

Donde hemos usado

$$\sigma = \varepsilon\varepsilon_0 \kappa \varphi_0$$

que es válida a potenciales bajos.

Todas las simplificaciones mencionadas son válidas para cualquier tipo de electrolito, inclusive mezclas, siempre y cuando se use el valor apropiado de κ. Las ecuaciones 209 y 212 son particularmente útiles para iones divalentes o superiores ya que con estos, σ y φ_0 son a menudo bajos debido al enlace iónico.

Regulación de carga

Todas las expresiones hasta ahora deducidas son precisas para $D > 1/\kappa$. Para $D < 1/\kappa$, la concentración superficial de iones aumenta (debido a la aproximación de las dos superficies) causando unión de los iones a la superficie, lo que a su vez causa que la densidad superficial de carga sea “regulada”, esto es, σ ya no permanece constante. De hecho, σ disminuye cuando D tiene a cero. Notar que a $D \to 0$ y si σ permaneciera constante:

$$\sum\rho_{i,m}(D \to 0) = \frac{2(\sigma/\varepsilon)}{\text{volumen}} \approx \frac{2(\sigma/\varepsilon)}{D}$$

y

$$P = k_B T \sum \rho_{i,m} = \frac{2k_B T\sigma}{\varepsilon D} \rightarrow \infty \text{ cuando } D \rightarrow 0$$

y para evitar que la fuerza de repulsión sea infinita, debe decaer σ, lo cual ocurre por la unión de contraiones.

6
ESTABILIDAD COLOIDAL: TEORIA DLVO

Aspectos cualitativos

La interacción total entre dos superficies debe incluir tanto fuerzas de van der Waals como electrostáticas:

$$W(D)_{total} = W(D)_{vdW} + W(D)_{elec}$$

Esto fue tratado independientemente por Derjaguin y Landau (Rusos, 1941) y Verwey y Overbeek (holandeses, 1948). Recordemos que para dos esferas de radio R:

$$W(D)_{elec} = \frac{2\pi R\sigma^2 e^{-\kappa D}}{\kappa^2 \varepsilon\varepsilon_0}$$

$$W(D)_{vdW} = -\frac{A}{12D}$$ donde A es la constante de Hamaker no retardada

$$W(D)_{total} = \frac{2\pi R\sigma^2 e^{-\kappa D}}{\kappa^2 \varepsilon\varepsilon_0} - \frac{A}{12D} \quad (213)$$

Las interacciones electrostáticas (doble capa) dependen de pH, I, σ y decaen como $e^{-\kappa D}$. Las interacciones de van der Waals dependen del material (es fijo para un sistema soluto - solvente dato) y es bastante insensible al pH, I (excepto el caso indicado abajo) y decaen con D como D^{-n}.

Notar que A no es en realidad una constante, sino que disminuye progresivamente a medida que D aumenta (para D ≥ 3 nm) debido a efectos de retardación. El decaimiento con D se hace más lento ($D^{-(n+1)}$).

En presencia de un electrolito, existe una reducción adicional de A a distancias finitas debido al “encubrimiento iónico” de $A_{\nu=0}$ (Debye y Keesom). Recordar que:

$$A = A_{\nu=0} + A_{\nu>0}$$

A distancias finitas (Mahanty y Ninham, 1976):

$A_{\nu=0}(D) \approx A_{\nu=0}(0)2\kappa e^{-\kappa D}$ Para $\kappa D >>$
1

Donde $A_{\nu=0}(0) = 3x10^{-21}$ J para agua/hidrocarburo.
La suma de las dos interacciones da curvas como la de la Figura 42.

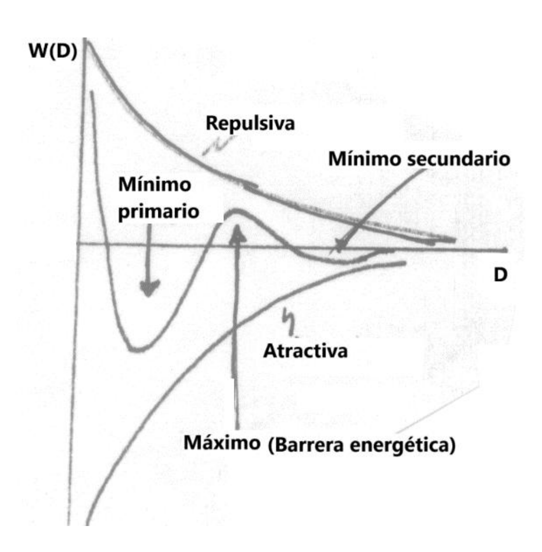


Figura 42: Energía de interacción DLVO

Algunos aspectos importantes de esta curva son:

- Hay una barrera energética: hay W^{max}_{Tot}
- Hay un mínimo primario: hay $W^{min(1)}_{Tot}$
- Hay un mínimo secundario: hay $W^{min(2)}_{Tot}$

Implicaciones de la curva W_{tot} vs. D para dos partículas que se aproximan mutuamente:

i) si $W^{max}_{Tot} < k_BT$ (≈ 0) la fuerza neta de atracción jalará a las partículas hacia el mínimo primario dando coagulación irreversible.

ii) Si $W^{max}_{Tot} > k_BT$ y $W^{min(2)}_{Tot} < k_BT$ las partículas no coagulan en el mínimo secundario, es decir, la energía de las partículas no es suficiente para superar W^{max}_{Tot} y se tiene un sistema estable con respecto a la coagulación.

iii) La profundidad de $W^{min(2)}_{Tot}$ determina cuando ocurre floculación (reversible) en el mínimo secundario ($W^{min(2)}_{Tot} \geq k_BT$

iv) La altura de W^{max}_{Tot} determina si una dispersión coloidal permanece estable (es decir, dispersa) o sufre coagulación.

Entonces, dependiendo de la concentración de electrolito y de σ y φ_0, puede ocurrir lo siguiente:

1) superficies altamente cargadas en soluciones diluidas de electrolito, con lo que κ^{-1} es grande, tienen una barrera energética grande, con el máximo ocurriendo entre 1 y 4 nm.
2) En soluciones más concentradas de electrolito, existe un mínimo secundario significativo (usualmente a D > 4 nm). La energía potencial atractiva en el contacto entre dos superficies se denomina mínimo primario.
3) A medida que se agrega electrolito (superficies con bajo σ), la barrera energética disminuye. Arriba de cierta concentración de electrolito (concentración crítica de coagulación), $W^{max}_{Tot} = 0$.

Examinemos los efectos en las curvas de W_{Tot} vs. D de variar A, φ_0 y la concentración del electrolito.

1.-El efecto de A (A_{212} = constante efectiva de Hamaker), si todo lo demás está fijo (v. fig. 43):

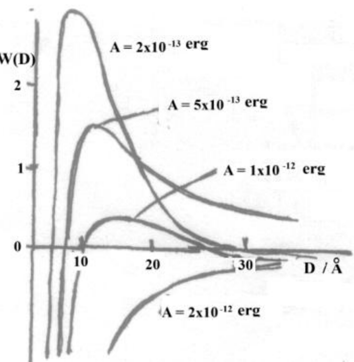


Figura 43: Efecto de cambiar la constante de Hamaker sobre la energía de interacción, manteniendo κ = 107 cm^{-1} ($\delta = 10^{-7}$ cm = 10 Å = 1 nm), φ_0 = 103 mV, área unitaria = 400 $Å^2$ constantes.

- A es el parámetro variable sobre el cual tenemos el menor control.
- El valor de A_{212} es determinado por la naturaleza química de la fase continua y la dispersa.
- W^{max}_{Tot} disminuye cuando A aumenta.
- La profundidad de W^{min}_{Tot} crece cuando A crece.

2,. El efecto de φ_0.

Este efecto se manifiesta a través de $\gamma = \tanh(e\varphi_0/4k_BT)$. Ver figura 44.

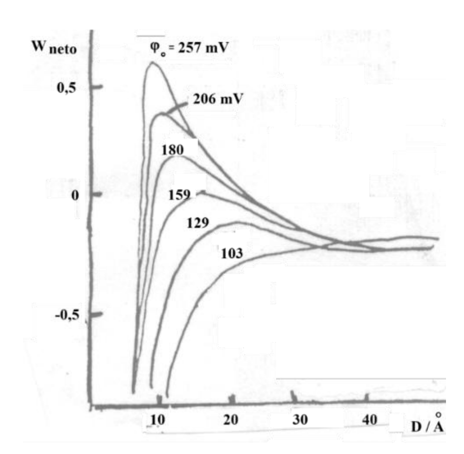


Figura 44: efecto del cambio del potencial superficial sobre la energía DLVO. Área de interacción 400 $Å^2$, $\kappa^{-1} = 10^{-7}$ cm^{-1}, A = $2x10^{-12}$ erg.

La altura de W^{max}_{Tot} crece al aumentar los valores de φ_0 como era de esperar debido a la repulsión creciente.

φ_0 es ajustable en algunos sistemas variando la concentración de iones determinadores de potencial (adsorción específica)

3.- Efecto de la concentración de electrolitos.
(V. fig. 45)

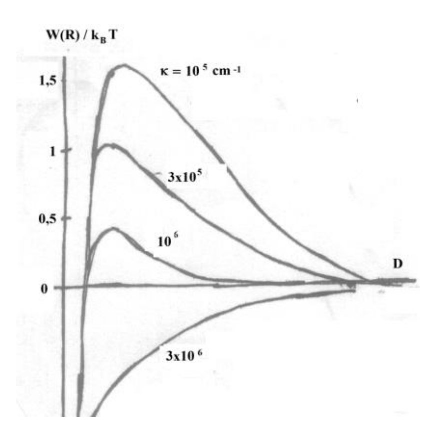


Figura 45: Efecto del cambio de la fuerza iónica sobre la energía DLVO. Dos esferas de radio 1000 Å, A = $2x10^{-19}$ erg, φ_0 = 25,7 mV.

Recordar que:

$\kappa = (e^2\Sigma\rho_i^\infty z_i^2/\varepsilon\varepsilon_0 k_B T)^{1/2}$

El espesor de la doble capa (κ^{-1}) puede ser controlado mediante la cantidad y valencia de los electrolitos agregados. Es el parámetro variable sobre el cual tenemos mayor control.

Cuando κ^{-1} decrece, W^{max}_{Tot} decrece, es decir, agregando electrolito a un sistema disperso se llega a la coagulación (el sistema se hace menos estable).

[Problema 15]

La concentración critica de coagulación: regla de Schulze – Hardy

También denominada concentración crítica de floculación (CFC) (Figura 46)

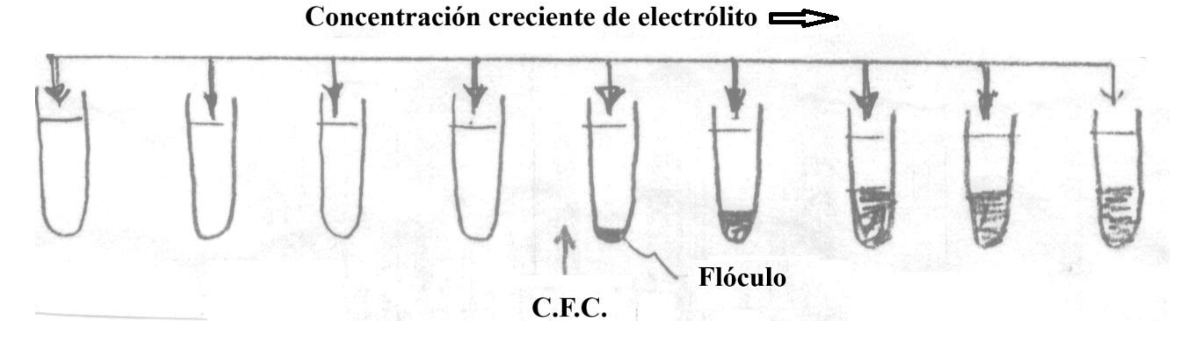


Figura 46: Determinación de la CFC. Se agregan cantidades cada vez mayores de electrólitos a una suspensión coloidal y se determina la concentración a la cual se produce floculación.

La concentración de electrolito en la CFC depende de:

1) tiempo de observación de las dispersiones (a mayor tiempo, menor CFC)
2) Polidispersidad de la muestra
3) φ_0
4) El valor de la constante efectiva de Hamaker, A_{212}
5) La valencia de los contraiones del electrolito agregado.

La ***regla de Schulze – Hardy***: una de las primeras generalizaciones acerca del efecto de los electrolitos. Esta regla establece que la valencia del ion de la carga opuesta a la de la superficie del coloide (es decir, el contraión) tiene el principal efecto sobre la estabilidad del sistema coloidal, y que la CFC para un electrolito particular es esencialmente determinada por la valencia del contraión independientemente de la naturaleza del ion de carga idéntica a la de la superficie (es decir, el coión). Este efecto aumenta con la valencia (V. Tabla XII).

Tabla XII
CFC de diverso coloides liófobos

Los números entre paréntesis dan los valores de la CFC (en moles/L) para iones mono, di, tri y tetravalentes actuando tanto sobre coloides positivos y negativos. Los números fuera de los paréntesis son valores de CFC relativos al valor para electrolito monovalente sobre el mismo sistema.

		Coloides negativos			coloides positivos		
	Valencia del contraión	As_2S_3	Au	AgI	Fe_2O_3	Al_2O_3	Teoría
1	1	($5{,}5 \times 10^{-2}$)	($2{,}4 \times 10^{-2}$)	($1{,}42 \times 10^{-1}$)	($1{,}18 \times 10^{-2}$)	($5{,}2 \times 10^{-2}$)	
		1	1	1	1	1	1
	2	($6{,}9 \times 10^{-4}$)	($3{,}8 \times 10^{-4}$)	($2{,}43 \times 10^{-3}$)	($2{,}1 \times 10^{-4}$)	($6{,}3 \times 10^{-4}$)	
		$1{,}3 \times 10^{-2}$	$1{,}6 \times 10^{-2}$	$1{,}7 \times 10^{-2}$	$1{,}8 \times 10^{-2}$	$1{,}2 \times 10^{-4}$	$1{,}56 \times 10^{-2}$
	3	($9{,}1 \times 10^{-5}$)	(6×10^{-6})	($6{,}8 \times 10^{-5}$)	-	(8×10^{-5})	
		$1{,}7 \times 10^{-3}$	$0{,}3 \times 10^{-3}$	$0{,}5 \times 10^{-3}$	-	$1{,}5 \times 10^{-3}$	$1{,}37 \times 10^{-3}$
	4	($9{,}0 \times 10^{-5}$)	($9{,}0 \times 10^{-7}$)	($1{,}3 \times 10^{-5}$)	-	($5{,}3 \times 10^{-5}$)	
		17×10^{-4}	$0{,}4 \times 10^{-4}$	1×10^{-4}	-	10×10^{-4}	$2{,}44 \times 10^{-4}$

Predicción de la dependencia de la CFC con z de la teoría DLVO

La condición matemática para la CFC (condición de inestabilidad) es que $W_{tot} = 0$ y $dW_{tot}/dD = 0$ (condición de máximos y mínimos). Consideremos dos esferas de radio R en solución de electrólito:

$$W(D) = \frac{64\pi R\rho_\infty\gamma^2}{\kappa^2} e^{-\kappa D} - \frac{AR}{12D} \qquad (214)$$

Aplicando las condiciones de inestabilidad:

$$0 = \frac{64\pi R\rho_\infty\gamma^2 e^{-\kappa D_m}}{\kappa^2} - \frac{AR}{12D_m}$$

$$dW/dD = 0 = -\frac{64\pi R\rho_\infty\gamma^2 e^{-\kappa D_m}}{\kappa} + \frac{AR}{12D_m^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\kappa AR}{12D_m} = \frac{AR}{12D_m^2} \Rightarrow \kappa D_m = 1 \therefore \boxed{D_m = \kappa^{-1} = \delta} \qquad (215)$$

↑ Distancia de Debye

donde D_m es la distancia de separación para la floculación.

Combinando 214 y 215 se tiene que:

$$\frac{64\pi R\rho_\infty\gamma^2 e^{-1}}{\kappa^2} = \frac{AR\kappa}{12} \qquad (216)$$

Como estamos buscando la dependencia de CFC con z, y no el valor absoluto de CFC, simplemente mantenemos en (216) aquéllos factores que involucran valencia y concentración de electrolitos. De (216):

$$\rho_{i,\infty} \propto \kappa^3$$

De la definición de κ:

$$\kappa = \left[\frac{e^2\sum\rho_{i,\infty}z_i^2}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}\right]^{1/2}$$

$$\rho_{i,\infty} \sim (\sum\rho_{i,\infty}^{1/2}z_i)^3 \propto \rho_{i,\infty}^{3/2}z_i^3 \rightarrow \rho_{i,\infty}^{-1/2} \propto z_i^3 \rightarrow \rho_{i,\infty} \propto z_i^6$$

Entonces, la CFC depende de z^{-6}, donde z es la valencia del ion de carga opuesta (contraión). Entonces, si la CFC de un electrolito 1:1 es $CFC_{1:1}$ = 1 M, p.ej., $CFC_{2:2}$ = 1/64 M y $CFC_{3:3}$ = 1/729 M. (V. nuevamente Tabla 10.5).

6) Sin embargo, con electrolitos con contraiones di y trivalentes se sabe que φ_0 no es constante, sino que disminuye. Además, recordando que:

$$\gamma = \tanh(ze\varphi_0/k_B T)$$

y retomando (10.4) se tiene que:

$$\rho_{i,\infty} \sim \gamma^2\kappa^3 \sim z_i^{-2}\rho_{i,\infty}^{3/2}z_i^3 \sim \rho_{i,\infty}^{3/2}z_i \rightarrow \rho_{i,\infty} \sim z_i^{-2}$$

Entonces, para superficies con φ_0 bajos y constantes, se obtiene una forma modificada de la regla de Schuze - Hardy:

$$\rho_\infty \sim z^{-2}$$

Sin embargo, no todos los electrolitos z:z son idénticos. Por ejemplo, de la Tabla 12 vemos que:

- para flocular una suspensión de As_2S_3 se requiere 0,058 M de Li^+ o 0,051 M de Na^+
- Para flocular una suspensión de AgI se requiere 0,165 M de Li^+ o 0,140 M de Na^+

Aunque ambos valores son comprobables (y el promedio de muchas mediciones), es obvio que el Li^+ es consistentemente menos efectivo que el Na^+ para inducir floculación.

Una secuencia más completa de estas variaciones en efectividad para producir floculación es:

Cationes monovalentes: $Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$
Aniones monovalentes: $F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^- > SCN^-$

¿Cuáles son las causas de estas ligeras diferencias?:

La adsorción específica en la capa de Stern, debida a la adsorbabilidad intrínseca de los iones. En general, la adsorción específica de un ion aumenta con su tamaño (es decir, con su polarizabilidad) y al disminuir el agua de hidratación (la cual es a su vez también una función del tamaño de los iones)

[Problema 16]

Adsorción en la capa de Stern

Anteriormente clasificamos a los contraiones en iones determinadores de potencial e iones indiferentes o inertes.

Sin embargo, los iones inertes no son totalmente inertes: hasta ahora hemos tratado a los iones inertes como "puntos de carga" sin características químicas excepto su valencia. Cuando los iones son atraídos a la superficie se produce un amontonamiento y el espacio libre se vuelve un problema, dado que los iones tienen un volumen finito. Esto da un límite de saturación que debe ser alcanzado a una distancia finita de la superficie (y no en la superficie), lo que constituye el límite inferior de la capa difusa. Hay un enfoque más realista, el de Stern (*ad hoc*) que divide a la doble capa en una capa difusa (de Gouy – Chapman) y una superficie para adsorción de iones (v. figura 47).

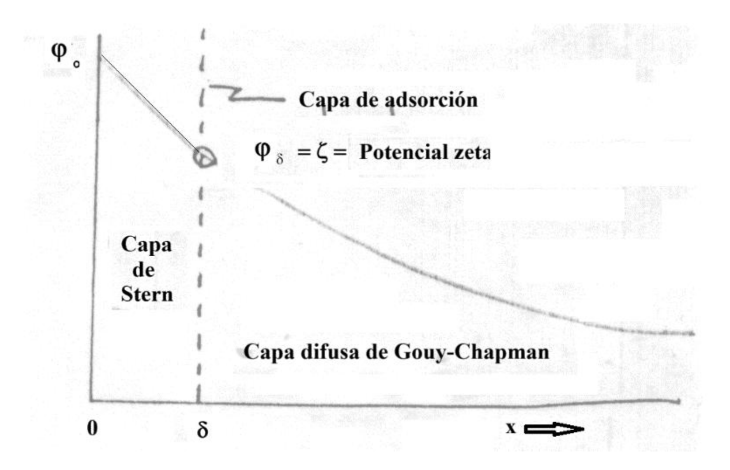


Figura 47: Estructura de la doble capa eléctrica.

Consecuencias de la suposición de capa adsorbida:

1.- Se puede escribir una isoterma de adsorción que tome en cuenta el tamaño del ion (isoterma de Langmuir):

$\theta = \dfrac{K\rho_\infty}{1 + K\rho_\infty}$, donde θ es la fracción de la capa de Stern cubierta

2.- De la función de distribución de Boltzmann:

energía potencial eléctrica asociada con la capa de Stern

energía química específica asociada con la adsorción

$$K = \exp\left(\frac{ze\varphi_S + \Phi}{k_B T}\right) \qquad (217)$$

distribución de iones en la capa de Stern y en la de Gouy-Chapman

3.- Como la capa de Stern se parece a un capacitor de placas planas paralelas:

$$\frac{\varphi_0 - \varphi_\delta}{\delta} = \frac{\sigma}{\varepsilon_\delta \varepsilon_0} \qquad (218)$$

Pero $\theta = \sigma/\sigma^*_{0\delta}$ en que $\sigma^*_{0\delta}$ es la densidad superficial de carga cuando la superficie se satura, entonces:

$$\frac{\varphi_0 - \varphi_\delta}{\delta} = \frac{\sigma_\delta^*}{\varepsilon_\delta \varepsilon_0} \cdot \frac{K\rho_\infty}{(1 + K\rho_\infty)} \qquad (219)$$

y el resto de la doble capa eléctrica es nuevamente descrito por la ecuación de Poisson-Boltzmann pero con $\zeta = \varphi_\delta$ reemplazando a φ_0 en las condiciones de frontera.
Nota: el enfoque de Stern toma en cuenta el tamaño finito de los iones pero introduce parámetros *ad hoc* (δ, ε_δ, K) que son difíciles de evaluar experimentalmente. A su vez, K es difícil de estimar debido a Φ.

Los iones anfifílicos muestran valores de CFC de varios órdenes de magnitud más pequeños que los iones verdaderamente indiferentes debido a que su capacidad de adsorción en superficies es más importante que su actuación como electrolitos. Por ejemplo, para dispersiones de As_2S_3, CFC_{NaCl} = 58 mM, $CFC_{\text{cloruro de morfina}}$ = 0,42 mM y CFC_{fucsina} = 0,11 mM.

[Problema 17]

7
FUERZAS NO DLVO

Fuerzas de solvatación y de hidratación

Cuando dos superficies se aproximan a D ~ 1 ó 2 nm, las teorías de continuo de fuerzas de van der Waals y de fuerzas electrostáticas no describen adecuadamente estas interacciones. Esto se debe a:

1)las teorías no están desarrolladas para pequeñas D.

2)Hay fuerzas adicionales, monótonamente repulsivas o atractivas, o inclusive oscilatorias, no incluidas en la teoría DLVO, que se hacen operativas.

A D pequeñas, $F_{no\ DLVO} > F_{DLVO}$

El origen de las fuerzas de solvatación está en:

- Las moléculas de líquido son inducidas a ordenarse en capas “cuasidiscretas” entre dos superficies conforme se aproximan unas con otras, lo que usualmente da lugar a fuerzas oscilatorias de origen geométrico o estérico.
- Las interacciones soluto- solvente pueden inducir orden posicional y orientacional y dar origen a una fuerza monótona (no oscilatoria) que decae exponencialmente con D.
- Las fuerzas no DLVO pueden además originarse de la ruptura de la red de enlaces de hidrógeno en líquidos conforme se acercan dos superficies.

Las fuerzas de solvatación dependen de:

- Propiedades del medio
- Propiedades químicas y físicas de las superficies (ej: hidrofóbica vs. hidrofílica; amorfa vs. cristalina, suave vs. rugosa)

Las fuerzas de solvatación son de gran intensidad a cortas distancias, lo que es importante para determinar la fuerza de adhesión entre dos superficies o partículas en contacto.

Ordenamiento molecular en superficies interfases y películas delgadas

Los perfiles de densidad y potencial de interacción en líquidos oscilan con la distancia, con una periodicidad cercana al tamaño molecular y al alcance de unos cuantos diámetros moleculares.

Para entender cómo se originan las fuerzas de solvatación entre dos superficies hay que considerar cómo se ordenan las moléculas del solvente en contacto con una superficie o interfase. El ordenamiento está influenciado por la geometría de las moléculas (forma) y como se empaquetan alrededor de una frontera restrictiva. **Ver Fig. 48)**

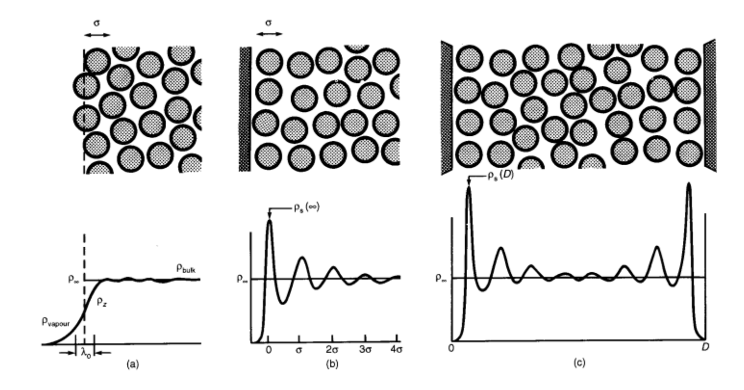


Figura 48: (a) Perfil de densidad de líquido en la interfase líquido-vapor. ρ_∞ es la densidad en la masa del líquido y λ_0 es el espesor o escala molecular de la “rugosidad” de la interfase. (b) perfil de densidad del líquido en una interfase de superficie sólida aislada-líquido. $\rho_S(\infty)$ es la densidad “de contacto” en la

superficie. (c) Perfil de densidad del líquido entre dos superficies sólidas separadas a la distancia D. La densidad de contacto $\rho_s(D)$ es una función de D como se ilustra en la figura 49.

1) No ocurren oscilaciones en la densidad del líquido en interfases líquido –vapor y líquido – líquido.
2) Se requiere una interfase sólido – líquido: las interacciones atractivas entre la pared y las moléculas de líquido y el efecto geométrico restrictivo de la "pared dura" provoca que se ordenen las moléculas de líquido dando un perfil oscilatorio de densidad (fig. 13.1)
3) El efecto limitante cuando el líquido está restringido entre dos superficies sólidas es mucho más dramático (fig. 48) La variación del ordenamiento con la distancia de separación entre superficies (D) da origen a las fuerzas de solvatación oscilatorias.

La fuerza oscilatoria de solvatación

Anteriormente se usó que la presión repulsiva entre dos superficies cargadas separadas por un solvente (además de contraiones) está dada por el teorema del valor de contacto:

$$P(D) = k_BT[\rho_s(0) - \rho_s(\infty)]$$

Esta ecuación también es válida para fuerzas de solvatación, siempre y cuando no haya interacciones entre la pared y las moléculas de líquido, donde ρ_s es ahora la densidad de moléculas del líquido en cada superficie.

Las fuerzas de solvatación se originan si hay un cambio de ρ_s a medida que las superficies se aproximan entre si. (V. fig. 49: variación de ρ_s y P con D)

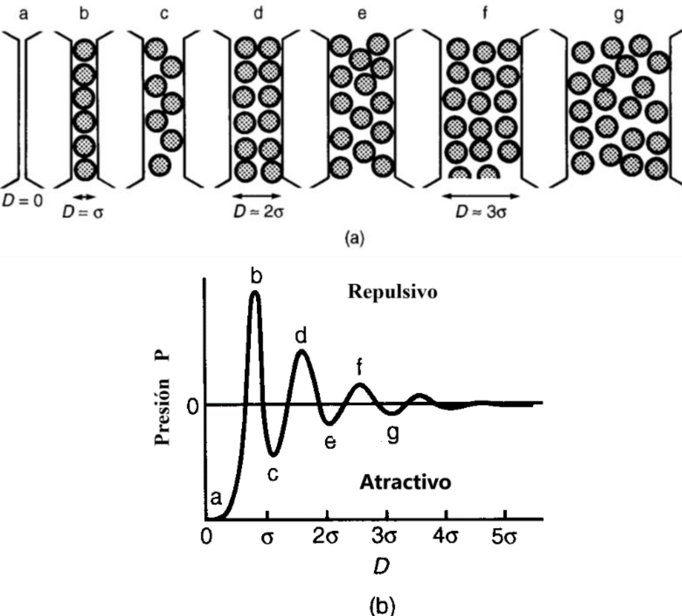


Figura 49: (a) igual que en la figura anterior, mostrando cómo el ordenamiento molecular cambia cuando cambia la separación D. Notar que la densidad de las moléculas del líquido en contacto con la superficie $\rho_s(D)$ varía entre máximos y mínimos. Las moléculas en la película se suponen libres para intercambiarse con las del seno del líquido. (b): Correspondiente presión de solvatación (esquemática). La fuerza de solvatación oscilatoria resultante no necesita ser simétrica alrededor del eje P = 0, pero puede ser superpuesta a una fuerza monótona como se muestra en la figura 13.3.

Notar que en el límite para pequeñas separaciones

$$P(D \rightarrow 0) = - k_B T \rho_s(\infty) \qquad (220)$$

Lo que significa que la fuerza de contacto es negativa, es decir, atractiva o adhesiva.

Nota: las fuerzas oscilatorias no requieren que existan interacciones atractivas entre la pared y el líquido o líquido – líquido. Todo lo que se necesita es dos paredes duras conteniendo moléculas cuyas formas no sean demasiado irregulares.

Desviaciones de este comportamiento

Las moléculas de líquidos usualmente no son esféricas.

Las interacciones entre moléculas usualmente son anisotrópicas (con respecto a la orientación).

Las superficies no son lisas sino "rugosas" o "estructuradas" a nivel molecular.

Las superficies pueden ser hidrofílicas o hidrofóbicas (**v. Fig. 50)**

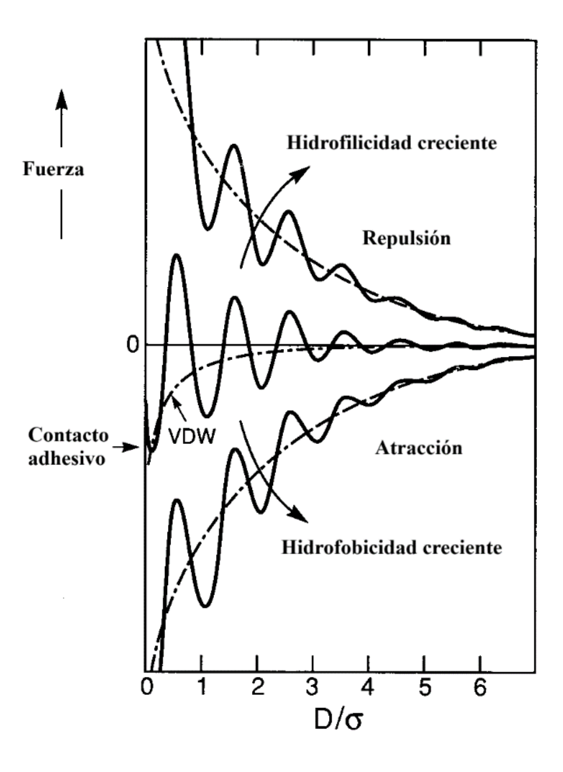


Figura 50; Cualquier interacción atractiva fuerte entre la superficie y las moléculas de líquido adyacente conduce a un empaquetamiento más denso de las moléculas en las paredes y entonces a un mayor valor de ρ y a una fuerza más repulsiva pero aún oscilatoria (curva superior). Por otro lado, si la interacción superficie – líquido es mucho más débil que la interacción líquido-líquido, la fuerza oscilatoria tiene a ser más atractiva (curva inferior).

Como una aproximación, las fuerzas oscilatorias entre superficies conteniendo líquidos, incluyendo agua, pueden ser descritas como:

$$P(D) \approx - k_B T \rho_s(\infty) \cos(2\pi D/\sigma) e^{-D/\sigma} \qquad (221)$$

donde σ es el diámetro molecular de las moléculas del solvente.

Integrando la ecuación 50 puede encontrarse que la contribución de las fuerzas de solvatación a la energía interfacial entre dos superficies planas es:

$$\gamma_i = W(0)/2 \approx k_B T \rho_s(\infty)\sigma/8\pi^2 \qquad (222)$$

Aspectos importantes de las fuerzas de solvatación

i) con moléculas rígidas, inertes y esféricas (CCl_4, benceno, etc) la periodicidad de las oscilaciones es igual al diámetro molecular promedio σ.

ii) Alcance: la amplitud pico a pico de las oscilaciones muestra un decaimiento exponencial con D con una longitud característica de decaimiento de aprox. 1,2 a 1,7σ.

iii) Magnitud: puede exceder a las fuerzas de van der Waals a separaciones menores o iguales a 5-10σ, para líquidos simples (no poliméricos) se combina con las fuerzas de DLVO a separaciones mayores.

iv) No decaen fuertemente con T y no muestran cambio cuando un líquido es sobreenfriado por debajo de su punto de congelación.

v) Efecto del agua u otro componente polar inmiscible: la presencia de cantidades muy pequeñas de agua puede tener efectos dramáticos en la fuerza de solvatación entre dos superficies hidrofílicas con un líquido no polar entre ellas, dando adsorción preferencial del agua, y las curvas de fuerza oscilatoria se desplazan hacia energías adhesivas mas fuertes.

vi) Moléculas pequeñas flexibles (n-hexano, etc.) son internamente como líquidos comunes. No se requiere que se ordenen en capas discretas cuando son confinadas entre superficies, por lo que la fuerza oscilatoria de solvatación y estructura no se extiende más allá de 2 a 4 moléculas.

vii) Las moléculas con cadena lineal, ej. octano, tetradecano, hexadecano, dan fuerzas oscilatorias similares con período de oscilación de ~ 0,4 nm, que corresponde al ancho de la molécula, lo que indica que las moléculas se orientan paralelas a la superficie (V**. Fig. 51**)

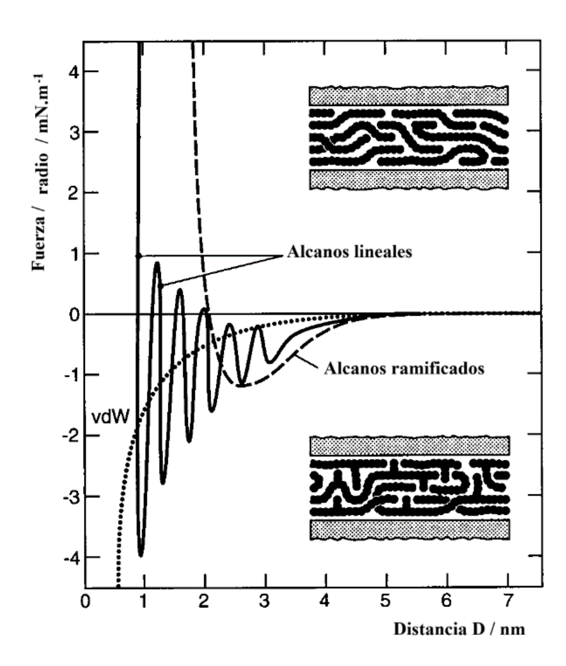


Figura 51: fuerzas de solvatación en moléculas largas y orientación de las mismas.

viii) Las moléculas no lineales con ramificaciones no pueden ser fácilmente ordenadas en capas discretas, por lo que las películas líquidas permanecen desordenadas o amorfas cuando las superficies se aproximan y las fuerzas de solvatación decaen monótonamente en lugar de oscilatoriamente (Fig. 51)

ix) Efecto de polidispersidad: Un pequeño grado de dispersidad solo tiene un efecto pequeño en la forma de la fuerza siempre y cuando la mezcla sea de compuestos homólogos.

x) Efecto de polaridad molecular: las fuerzas oscilatorias con líquido polares confinados entre superficies son similares a las de líquidos no polares.

xi) Efecto de estructura y rugosidad de la superficie: la estructura de las superficies es tan importante como la naturaleza del líquido en la forma de las fuerzas de solvatación.

Las superficies sin estructura (“suaves” o “lisas”) inducen orden en capas pero no orden lateral dentro de las capas. Las superficies estructuradas (arreglo cristalino periódico) inducen, además del ordenamiento en capas, orden lateral, por lo que la F_{solv} depende de la estructura de las superficies (Figura 52).

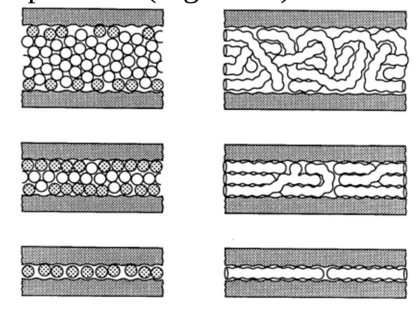


Figura 52: Esquema de cómo las superficies reales, poseyendo estructura cristalina, fuerza a las moléculas de líquido entre ellas para adoptar un ordenamiento lateral, similar a un sólido, conmensurable con las rugosidades de las superficies. Este orden es superpuesto a la formación de capas que ocurre entre capas lisas y no estructuradas.

Las superficies rugosas (al azar) suavizan a las fuerzas oscilatorias (cancelación) y desaparecen para dar lugar a fuerzas de solvatación puramente monotónicas, aún cuando las moléculas de líquido sean capaces de ordenarse en capas.

En resumen, para que exista una fuerza de solvatación oscilatoria, las moléculas del líquido deben ser capaces de ser correlacionadas sobre distancias relativamente grandes. Esto requiere que tanto las moléculas del líquido como la superficie tengan un alto grado de orden o simetría.

xii) Efecto de curvatura y geometría de la superficie: no hay efecto importante siempre y cuando la curvatura y rugosidad sea regular o uniforme, no al azar.

Fuerzas de solvatación en sistemas acuosos: "hidratación" repulsiva

Por ejemplo, ciertos barros, películas de jabón, membranas biológicas, etc. se hinchan espontáneamente o se repelen una a otra en soluciones acuosas.

Las suspensiones de sílice y otras partículas suspendidas estables a veces permanecen "estables" en altos contenidos de sal, mientras que por la teoría DLVO estas partículas deberían coagular y permanecer en contacto adhesivo. Esto indica que existe una fuerza repulsiva adicional que ***no es oscilatoria,*** sino que decae monótonamente y se genera entre superficies hidrofílicas en presencia de agua. Se denomina ***fuerza de hidratación o estructural***.

Estas fuerzas parecen originarse cuando las moléculas de agua se enlazan fuertemente a superficies que contienen grupos hidrofílicos, y su fuerza depende de la energía necesaria para romper la red de enlaces de hidrógeno y / o deshidratar las dos superficies a medida que se aproximan.

Las fuerzas de hidratación entre superficies son:

- Alcance: 1 a 2 nm en películas de jabón, 3 a 5 nm en superficies de sólidos cristalinos como mica, sílice, ciertas arcillas, etc.
- $F_{hidratación} \approx e^{-\xi D}$, con $\xi^{-1} \sim$ 0,1 a 0,3 nm en películas de jabón, $\sim$ 1 nm en superficies de sólidos cristalinos

Fuerzas de solvatación en sistemas acuosos: fuerzas "hidrofóbicas" atractivas

Una superficie hidrofóbica es aquélla que es inerte al agua, es decir, las moléculas de agua no se unen a la superficie mediante enlaces iónicos o de hidrógeno.

Al colocar dos superficies hidrofóbicas en agua, éstas se atraen fuertemente rechazando al agua (lo que es entrópicamente favorable) y reduce la energía libre del sistema.

La **Figura 53** muestra algunos fenómenos causados por esta fuerza hidrofóbica.

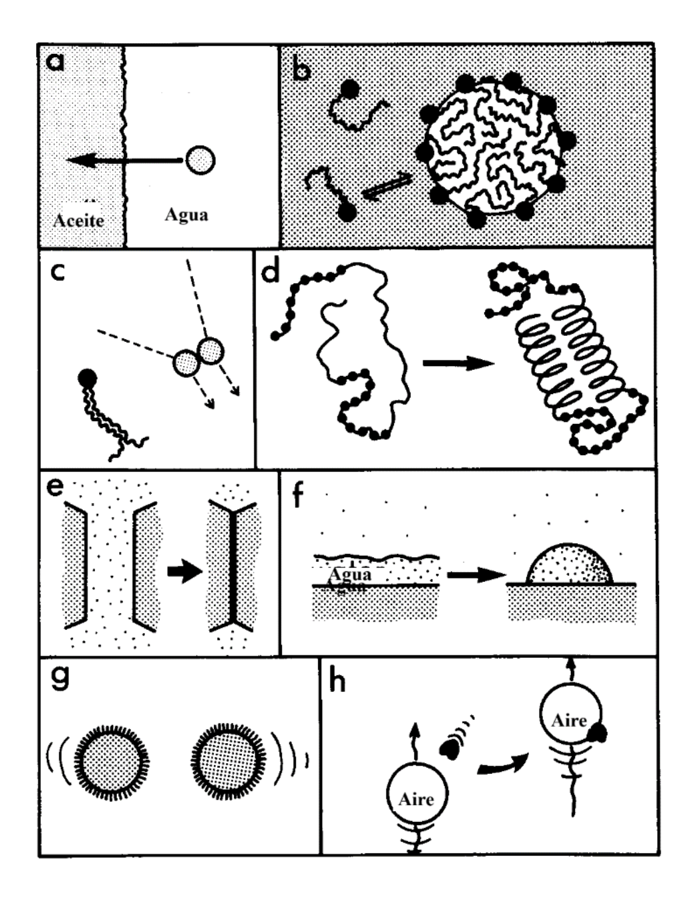


Figura 53: Ejemplos de interacciones atractivas hidrofóbicas en soluciones acuosas (a) baja solubilidad/ inmiscibilidad; (b) micelización, (c) dimerización y asociación de cadenas hidrocarbonadas, (d) plegado de proteínas, (e) adhesión fuerte, (f) no mojado de agua sobre superficies hidrofóbicas (g) coagulación rápida de superficies hidrofóbicas o cubiertas con surfactantes (h) adhesión de partículas hidrofóbicas a burbujas de aire que suben (mecanismo básico de la flotación usada para separar partículas hidrofílicas e hidrofóbicas).

Las fuerzas de hidratación entre superficies son:

- De muy largo alcance: 0 a 10 nm
- $F_{hidrofóbicas} \approx e^{-\xi D}$, con $\xi^{-1} \sim$ 1 a 2 nm
- $F_{hidrofóbicas} >> F_{vdW}$ particularmente entre superficies de hidrocarburos para los cuales A es bastante pequeña.

Fuerzas estéricas debido a polímeros en las superficies.

Hasta ahora hemos supuesto que las superficies que interactuan son suaves y rígidas, y que pueden formar fronteras bien definidas. Sin embargo, existen superficies que son difusas (con grupos superficiales que se mueven por efecto de la energía térmica), en donde las fuerzas entre ellas dependen de cómo se superponen estas fronteras difusas.

Cuando dos superficies que contienen moléculas en forma de cadena pendiendo hacia el liquido de separación y en movimiento térmico se aproximan una a la otra, la entropía de confinamiento de estas cadenas produce una fuerza entrópica repulsiva, la cual, para el caso de polimeros adsorbidos en superficies, se conoce como repulsión estérica o de superposición. (**V. Fig. 54**).

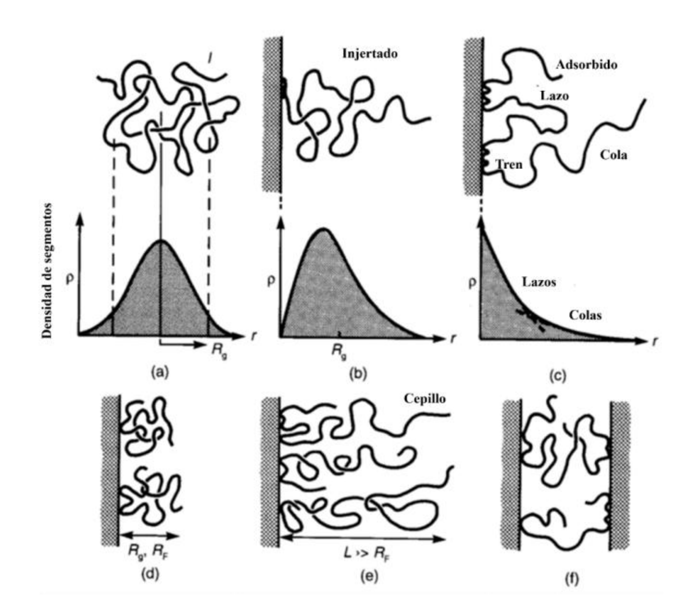


Figura 54; (a) polímero en solución, (b) polímero adsorbido por un extremo, (c) homopolímero adsorbido físicamente, (d) adsorción a bajo cubrimiento superficial sin superposición con los vecinos más cercanos ("hongos"), (e) adsorción a alto cubrimiento ("cepillo"), (f) puenteado.

Cuando dos superficies cubiertas con polímero se aproximan una a la otra, experimentan una fuerza una vez que los segmentos exteriores empiezan a solaparse, es decir, una vez que la separación entre superficies es menor que unos cuantos radios de giro del polímero (R_g)

$$R_g = \frac{l\sqrt{n}}{\sqrt{6}} = \frac{l\sqrt{M/M_0}}{\sqrt{6}} \qquad (223)$$

donde n es el número de segmentos, *l* es la longitud efectiva de cada segmento y M_0 y M son el peso molecular del monómero y del polímero, respectivamente.

Consideremos el caso simple de interacción repulsiva estérica de dos superficies conteniendo una capa adsorbida de polímero, donde cada molécula está injertada a la superficie por uno de sus extremos. En el límite de cubrimiento bajo de la superficie, es decir, donde no hay anudamientos ni solapamientos entre cadenas vecinas, entonces cada cadena interacciona con la superficie opuesta en forma independiente de las demás cadenas.
(Fig. 54)

Para dos superficies tales en un solvente bueno, la energía repulsiva por unidad de área es una serie compleja. Sin embargo, para $8R_g \leq D \leq 2R_g$ se tiene que:

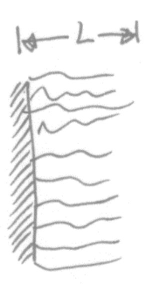
$$W(D) = 2\Gamma k_BT\exp(-D^2/4R_g^2) + ... \approx 36\Gamma k_BT\exp(-D/R_g) \qquad (224)$$

donde Γ es el número de cadenas injertadas por unidad de área y donde $\Gamma = 1/S^2$ siendo S la distancia promedio entre injertos. La ecuación (224) es válida para $S > R_g$, en donde el espesor de la capa de polímero es aproximadamente $L \approx R_g \sim M^{1/2}$.

En un buen solvente, el ovillo de polímero se hincha y el espesor de la capa $\sim M^{0,6}$.

A medida que pasamos del régimen de bajo recubrimiento superficial a alto recubrimiento superficial las cadenas injertadas o adsorbidas están tan cerca una de la otra

que son forzadas a extenderse de la superficie más allá de R_g. Ahora, el espesor de la capa es ~ M (cepillo).



Cepillo

En forma más general, el espesor del cepillo, L, escala de acuerdo con $L \propto M^{\nu} \propto n^{\nu}$, con $0{,}5 \leq \nu \leq 1$. Para un cepillo en un buen solvente:

$$L = \frac{n l^{5/3}}{S^{2/3}} = \Gamma^{1/2} R_F^{5/3} \qquad (225)$$

Donde $R_F \approx l n^{3/5}$ es el radio de Flory ($R_F = \alpha R_g$, siendo $\alpha = 1$ en un solvente mediano, denominado θ). $\alpha < 1$ en un mal solvente, y $\alpha > 1$ en uno bueno.

Una vez que dos superficies tipo cepillo se arriman a una distancia $D < 2L$, se genera una fuerza repulsiva entre ellas dada por (de Gennes, 1985):

$$P(D) = \frac{k_B T}{S^3}\left[(2L/D)^{9/4} - (D/2L)^{3/4}\right] \quad \text{para } D < 2L \qquad (226)$$

donde el primer término es la repulsión osmótica y el segundo la energía elástica de las cadenas que se opone al estrechamiento de las cadenas.
Para $0{,}2 < D/2L < 0{,}9$ (226) se puede expresar como:

$$P(D) \approx \frac{100 k_B T e^{-\pi D/L}}{S^3} = \frac{100 k_B T \Gamma e^{-\pi D/L}}{S} \qquad (227)$$

de tal forma que

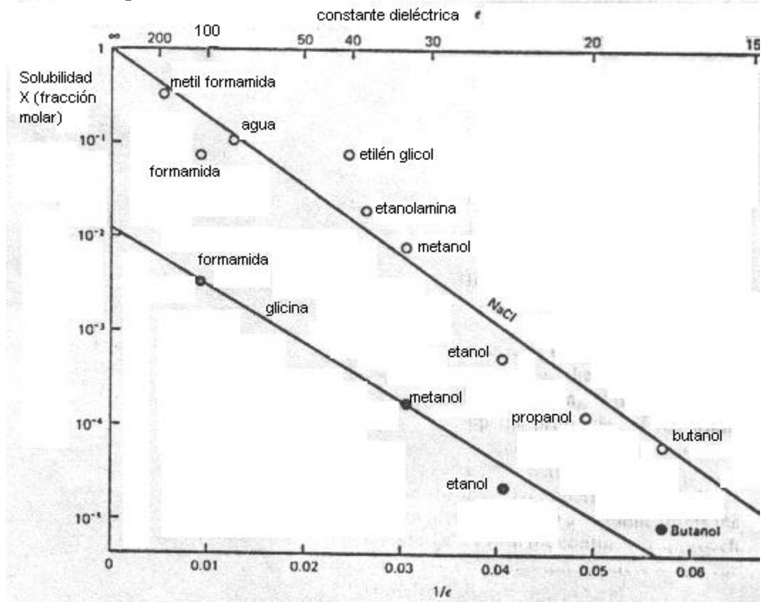
$$W(D) \approx \frac{100 L k_B T e^{-\pi D/L}}{\pi S^3} = \frac{100 k_B T \Gamma e^{-\pi D/L}}{\pi S} \qquad (228)$$

8
GUÍA DE PROBLEMAS DE FUERZAS INTERMOLECULARES

1.-El potencial de Lennard- Jones: $w(r) = -Ar^{-6} + Br^{-12}$ es un caso especial del potencial de Mie. En este potencial, la contribución atractiva (negativa) es el potencial de interacción de van der Waals el cual es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia. Haga un dibujo de cómo varían w(r) y F(r) con la distancia de separación r. Para el potencial de Lennard - Jones, (i) ¿cuál es la distancia de separación $r = r_e$ cuando la energía alcanza su valor mínimo, w_{min}?, (ii) ¿Cuál es el cociente entre w_{min} y el componente puramente atractivo del potencial de interacción en $r = r_e$?, y (iii) Es posible medir esta fuerza con una balanza electrónica sensitiva?

2.-Considere dos líquidos inmiscibles (ej. agua y aceite). Si una molécula esférica de radio r es extraída de una fase oléica y colocada en la fase agua, la energía necesaria para hacer este traslado debe ser proporcional al área de la molécula de aceite multiplicada por la energía interfacial γ_i, de la interfase agua - aceite. La energía interfacial entre ciclohexano y agua es de 50 $mJ.m^{-2}$, y el radio de una molécula de ciclohexano es de 0,28 nm. Estime la solubilidad del ciclohexano en agua a 25 ºC, en mol/l.

3.-De los datos mostrados en la figura anexa, estime la distancia entre los iones de sodio y cloro cuando éstos están en contacto. Compare el resultado con el valor informado de 0,28 nm en un cristal de NaCl.



Solubilidad de NaCl y glicina ($NH_2CH_2COOH = NH_3^+CH_2COO^-$) en solventes de diferente constante dieléctrica estática. Solubilidad en unidades de fracción molar, graficadas como log X en función de $1/\varepsilon$.

4.-¿Es el campo eléctrico cerca de una superficie de elevada carga (σ = 0,3 Cm^{-2}) situada en agua lo suficientemente intensa como para inmovilizar las moléculas de agua adyacentes a ella? Sugerencia: compare este campo con el de un ion monovalente en agua que no es lo suficientemente intenso como para inmovilizar moléculas de agua alrededor de él.

5.-La energía libre de Helmholtz promediada para una interacción dipolo - dipolo w(r) está relacionada con el potencial dependiente del ángulo, $w(r,\Omega)$, mediante:

$$e^{-w(r)/k_BT} = < e^{-w(r,\Omega)/k_BT} >$$

Muestre que para $w(r,\Omega) > k_BT$, la energía interna está relacionada a $w(r,\Omega)$ mediante

$$U(r) = < w(r,\Omega)e^{-w(r,\Omega)/k_BT} >$$

Use este resultado para deducir el siguiente resultado:

$$U(r) = 2u_1^2u_2^2/[3(4\pi\varepsilon_0)^2k_BTr^6]$$

6.-Estime la distancia que se corre la nube electrónica de una molécula de metano con respecto al centro de la molécula debido a la presencia de un ión sodio cuyo centro está a 0,4 nm del centro de la molécula.

7.-La hidracina (N_2H_4) tiene un momento dipolar de 3,0 D y una polarizabilidad electrónica $\alpha_0/4\pi\varepsilon_0$ = 2,7x10^{-30} m^3. Calcule (i) la polarizabilidad total de la molécula de hidracina a 300 K, (ii) el cociente entre las fuerzas de Keesom y las de Debye entre dos moléculas de hidracina a 300 K.

8.-Muchos átomos o moléculas pequeñas tienen potenciales de ionización I cercanos a 2x10^{-18} J. Si su polarizabilidad puede ser modelada en términos del átomo de Bohr, muestre que la fuerza de un enlace típico de van der Waals se siempre unos pocos k_BT a temperatura ambiente, independientemente del tamaño o la polarizabilidad de las moléculas.

9.-Considere una molécula de amoníaco y una molécula de agua separadas 2,5 nm una de la otra al vacío a 500 K. ¿Cuál es la fuerza entre ellas? ¿Es esta fuerza atractiva o repulsiva?

10.-Encuentre la expresión de W(D) para la interacción entre una molécula y una placa delgada de espesor E, situada a una distancia D de la molécula.

11.-Encuentre la interacción W(D) entre una placa delgada de espesor E y una aguja delgada de radio r y longitud d, apuntando normalmente a la superficie y cuyo extremo más cercano dista la distancia D de la placa.

12-Muestre que el potencial de interacción atractivo entre dos esferas idénticas de radio R_1 separadas por una distancia D_1 es igual al potencial de interacción atractivo entre dos esferas idénticas de radio R_2 separadas por una distancia D_2, siempre y cuando $D_1 = (R_1/R_2)D_2$. Suponga que las cuatro esferas están hechas con el mismo material.

13.-Calcule la constante de Hamaker A para poliestireno con el siguiente procedimiento:

$A = \pi^2 q^2 \lambda = ¾(\pi^2 q^2 h\nu_0 \alpha_0^2)$

donde ν_0 es la freuencia característica, α_0 la polarizabilidad electrónica a $\nu = 0$ y q es el número de moléculas por unidad de volumen. ν_0 y α_0 se pueden obtener de la relación de Lorenz-Lorenz:

$[(n^2 – 1)M]/[(n^2 + 2)\rho] = (4/3)[\pi N\alpha(\nu)]$

donde n es el índice de refracción, M el peso molecular, ρ la densidad y N el número de Avogadro. Si $\alpha(\nu)$ asume la siguiente forma simplificada:

$\alpha(\nu) = (e^2\sigma)/[(4\pi^2 m_e)(\nu_0^2 - \nu^2)]$

donde e es la carga del electrón y m_e su masa, y σ el número efectivo de electrones por molécula. Para poliestireno, $\rho = 1{,}08$ g.cm^{-3}, h = 6,63x10^{-27} erg.s. Use la siguiente tabla:

νx10^{-14} (s^{-1})	6,16	5,10	4,58	4,06
$(n^2 + 2)/(n^2 – 1)$	2,900	2,947	2,980	
	3,005			

Respuesta: A = 7,65x10^{-13} erg.

14.-Muestre que para un electrólito 1:1 en agua a 25 ºC, la ecuación de Grahame puede ser escrita como

$\psi_0 = a \text{ senh-1}(b/\sigma^0 c^{1/2})$

donde a y b son constantes numéricas cuando ψ_0 está en mV, c en mol.l^{-1} y σ^0, el área por carga en la superficie, en Å^2. J.T. Davies midió el potencial a través de una interfase aire - solución acuosa de NaCl en donde había una monocapa de $C_{18}H_{32}N^+(CH_3)_3$. Cuando esta monocapa se encuentra a una presión que corresponde a σ^0 = 85 Å^2, fueron medidos los siguientes potenciales a diferentes concentraciones de NaCl:

E(mV)	240	280	325	340	380
C (moles NaCl/l)	2,0	0,5	0,1	0,033	0,01

De estos valores, cerca de 200 mV se originan en efectos de dipolo en la interfase y deben ser restados para obtener la contribución de la doble capa a los potenciales medidos. (i) Calcule los valores de a y b; (ii) Compare los valores de E con los de ψ_0, calculados con la ecuación propuesta arriba.

15.-Considere una dispersión coloidal con grandes partículas esféricas suspendidas en una solución acuosa 0,1 M de NaCl donde la constante de Hamaker entre las partículas en solución es A = 10^{-20} J, y donde se ha establecido experimentalmente que el potencial superficial de las partículas ψ_0, disminuye linealmente con el pH desde –100 mV a pH = 7 hasta 0 mV a pH = 5. Suponiendo que las esferas son grandes (esto es, R

>> D) en el intervalo de interés, calcule el intervalo de pH en donde la dispersión se vuelve inestable y ocurre coagulación rápida.

16.-La concentración crítica para flocular una dispersión de Al_2O_3 es 46 mM para KCl y sólo 0,69 mM para oxalato de potasio. ¿Están estas partículas cargadas negativa o positivamente? Estime la CFC de esta dispersión para $CaCl_2$.

17.-Considere una dispersión al 10 % en peso de partículas de vidrio (radio a_0 = 100 nm) en agua a temperatura ambiente interrelacionadas a través de un potencial como el de la figura. Estime qué energía tendría que tener la barrera de potencial en unidades k_BT) para que las partículas permanezcan dispersas por un día. Densidad del vidrio = $3x10^3$ kg.m^{-3})

